

## P. ENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HIRAYAMA, Kazuyuki  
6th Floor, Shinjuku-gyoen Bldg.  
3-10, Shinjuku 2-chome  
Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022  
JAPON

|  |   |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>16 juillet 2001 (16.07.01) | IMPORTANT NOTIFICATION  |
| Applicant's or agent's file reference<br>PCT008JST             |   |
| International application No.<br>PCT/JP00/01669                | International filing date (day/month/year)<br>17 mars 2000 (17.03.00) |

|  |   |  |
|--|---|--|
| 1. The following indications appeared on record concerning:  |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> the applicant  | <input type="checkbox"/> the inventor                             | <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative                                |
| Name and Address<br>JAPAN as represented BY SECRETARY<br>OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE<br>AND TECHNOLOGY<br>3-1, Kasumigaseki 1-chome<br>Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921<br>Japan | State of Nationality<br>JP  | State of Residence<br>JP   |
|  | Telephone No.   |  |
|  | Facsimile No.   |  |
|  | Teleprinter No.   |  |
| 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:  |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> the person   | <input type="checkbox"/> the name                                 | <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence |
| Name and Address<br>NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED<br>INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY<br>3-1, Kasumigaseki 1-chome<br>Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921<br>Japan                    | State of Nationality<br>JP  | State of Residence<br>JP   |
|  | Telephone No.   |  |
|  | Facsimile No.   |  |
|  | Teleprinter No.   |  |
| 3. Further observations, if necessary:   |   |  |
| 4. A copy of this notification has been sent to:   |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office   | <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned         |  |
| <input type="checkbox"/> the International Searching Authority   | <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned |  |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority   | <input type="checkbox"/> other:                                   |  |

|   |   |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer<br>Susumu Kubo<br>Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

**CONNECTED  
VERSION**

**NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HIRAYAMA, Kazuyuki  
6th Floor, Shinjuku-gyoen Bldg.  
3-10, Shinjuku 2-chome  
Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022  
JAPON

|  |   |
|--|---|
| <b>Date of mailing (day/month/year)</b><br>02 August 2001 (02.08.01) | <b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>   |
| <b>Applicant's or agent's file reference</b><br>PCT008JST            |   |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/01669               | <b>International filing date (day/month/year)</b><br>17 March 2000 (17.03.00) |

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

**Name and Address**

JAPAN as represented BY SECRETARY  
OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE  
AND TECHNOLOGY  
3-1, Kasumigaseki 1-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921  
Japan

**State of Nationality**

JP

**State of Residence**

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:



the person



the name



the address



the nationality



the residence

**Name and Address**

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY  
3-1, Kasumigaseki 1-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921  
Japan

**State of Nationality**

JP

**State of Residence**

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the designated Offices concerned



the International Searching Authority



the elected Offices concerned



the International Preliminary Examining Authority



other:

|   |   |
|---|---|
| <p><b>The International Bureau of WIPO</b><br/>34, chemin des Colombettes<br/>1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p> | <p><b>Authorized officer</b></p> <p>Susumu Kubo</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p> |
|---|---|

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PARENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

|   |   |
|---|---|
| <b>Date of mailing (day/month/year)</b><br>13 November 2000 (13.11.00)        | <b>Applicant's or agent's file reference</b><br>PCT008JST         |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/01669                        | <b>Priority date (day/month/year)</b><br>26 March 1999 (26.03.99) |
| <b>International filing date (day/month/year)</b><br>17 March 2000 (17.03.00) |   |
| <b>Applicant</b><br>IHARA, Hideo  |   |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 19 October 2000 (19.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

|  |  |
|--|--|
| <b>The International Bureau of WIPO</b><br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | <b>Authorized officer</b><br>Henrik Nyberg<br>Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|--|--|

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
 [PCT18条、PCT規則43、44]

|                             |   |                         |
|-----------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 PCT008JST | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JP00/01669    | 国際出願日<br>(日.月.年) 17.03.00                           | 優先日<br>(日.月.年) 26.03.99 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>科学技術振興事業団    |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C 01 G 3/00, 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C 01 G 3/00, 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号       |
|-----------------|--|------------------------|
| X<br>A          | 伊原英雄 外, 「低異方性Cu-1234系高温超伝導材料」,<br>電子技術総合研究所彙報, Vol. 62, No. 12,<br>20.3月.1999(20.03.99), p. 695右欄第7-9行                       | 1-8, 10-14<br>9, 15-21 |
| A               | B. Morosin et al., "Tl-O charge reservoir changes on<br>annealing Tl-1223 crystals", Physica C, Vol. 183, 1991,<br>pp. 90-98 | 1-21                   |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅



4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

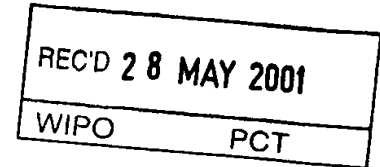
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



47

|   |   |                         |
|---|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 PCT008JST             | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/<br>IPEA/416）を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO0/01669                | 国際出願日<br>(日.月.年) 17.03.00                             | 優先日<br>(日.月.年) 26.03.99 |
| 国際特許分類 (IPC)<br>Int. Cl. C01G3/00, 1/00 |   |                         |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>科学技術振興事業団               |   |                         |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 8 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☐ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

|  |   |         |
|--|---|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日<br>19.10.00                                     | 国際予備審査報告を作成した日<br>15.05.01                              |         |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁 (IPEA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>五十 棲 毅<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G 9440 |

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-6, 8-15 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 7, 7/1 ページ、 19.01.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 1-13 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 14-20, 22-24 項、 19.01.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-9 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 21 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-20, 22-24

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-20, 22-24

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-20, 22-24

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: 伊原英雄 外, 「低異方性Cu-1234系高温超伝導材料」,  
電子技術総合研究所彙報, Vol. 62, No. 12, 20.3月.1999(20.03.99),  
p. 695右欄第7-9行

文献2: B. Morosin et al., "Tl-O charge reservoir changes on annealing  
Tl-1223 crystals", Physica C, Vol. 183, 1991, pp. 90-98

(請求の範囲 1-20, 22-24)

国際調査報告で引用された文献1または文献2に対して、新規性および進歩性を有する。

文献1には「 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  ( $x=0.5$ )系では最近、Tlの選択還元効果により $T_c$ が132Kまで上昇することも見出されている。」と記載され、これは本願発明を示唆するものであるが、選択還元効果とは何を意味するのか記載されていない。

したがって、文献1には、本願発明の特徴である「電荷供給層の選択還元可能な原子を選択還元する」ことが記載されているとはいえないし、しかもその点は文献1の上記記載から当業者が容易に想到し得ないものである。

また、文献2には「電荷供給層の選択還元可能な原子を選択還元する」ことは記載されておらず、しかもその点は文献2の記載から当業者が容易に想到し得ないものである。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



を減少させること（例えば、還元雰囲気中の熱処理）によって、この多価の還元可能なイオンのイオン価を還元する（イオン価を減少させる）方法である。この還元可能な置換イオンの還元によって、Cu酸化物系高温超伝導体の電子構造及びバンド構造が変化し、正孔ドーピングが可能な機構が発現する。また、本発明において選択還元型高温超伝導体とは、単位格子の上下面のCu原子の一部が多価の還元可能なイオンで置換され、この置換されたイオンのみが選択的に還元されてなる単位格子の上下面である電荷供給層と、この電荷供給層以外の超伝導層とから単位格子が構成されている高温超伝導体を言う。

図7は酸素濃度が高い場合の上記Cu酸化物系高温超伝導体のCuO<sub>2</sub>面2の電子状態を示す図であり、図8は選択還元により酸素濃度が低くなった場合の上記Cu酸化物系高温超伝導体のCuO<sub>2</sub>面2の電子状態を示す図である。

図7及び図8を参照すると、酸素濃度が高い場合には電荷供給層にあるTlイオンは+3価の状態にあり、Tl 6s準位はフェルミ準位（ $E_F$ ）よりも上にある。一方、還元され酸素濃度が低い場合には、Tlイオンは+1価の状態になり、Tl 6s準位はフェルミ準位よりも下になる。

このため、Tlイオンは超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2からの電子を引き出し、超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2にはホールが供給される。このようにして、Tlイオン等の多価の還元可能なイオンの酸素濃度の減少による還元、すなわち、選択還元により正孔を供給してキャリア濃度を増加させることができる。本明細書では、選択還元により正孔を供給することを選択ドーブと命名している。

選択ドーブ法を利用して高性能の高温超伝導体を作ることができる。たとえば、オーバードープ状態の組成で形成したこの高温超伝導体を還元雰囲気中の熱処理により所定の量の酸素を減少させれば、超伝導層は酸素を失うことによりキャリア濃度が減少するが、超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2には選択ドーブによりホールが注入されるのでオーバードープ状態に留まらせることができる。

一方、超伝導層である4配位のCuO<sub>2</sub>面3にはホールがドーブされないのでキャリアが減少し最適ドーブ状態になる。このように、超伝導層全体では、キャリア濃度がオーバードープであるが、最適ドーブ状態のCuO<sub>2</sub>面も有する構成

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

とすることができる。本明細書では、上記方法を選択オーバードープと命名している。同様に、所定の組成による形成、所定の量の酸素の減少により、超伝導層の 5 配位及び 4 配位の  $\text{CuO}_2$  面のキャリア濃度を最適ドープ状態にすることもできる。本明細書では、この方法を選択最適ドープと命名している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 請 求 の 範 囲

1. (補正後) 高温超伝導体の単位格子が、この単位格子の上下面のCu原子の一部を選択還元可能な原子で置換した電荷供給層と、この電荷供給層以外の層である超伝導層とから成り、上記電荷供給層の上記選択還元可能な原子を選択還元したことを特徴とする、選択還元型高温超伝導体。

2. (補正後) 前記高温超伝導体の前記選択還元により、高温超伝導体の前記超伝導層に超伝導キャリアのオーバードープ領域と最適ドープ領域を形成したことを特徴とする、請求項1に記載の選択還元型高温超伝導体。

3. (補正後) 前記高温超伝導体の前記選択還元により、前記超伝導層全体の超伝導キャリア濃度をオーバードープ又は最適ドープに保つことを特徴とする、請求項1又は2に記載の選択還元型高温超伝導体。

4. (補正後) 前記高温超伝導体の前記超伝導層の上下面が5配位のCuO<sub>2</sub>面であり、この上下面以外の面が4配位のCuO<sub>2</sub>面であることを特徴とする、請求項1, 2又は3に記載の選択還元型高温超伝導体。

5. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>z</sub>Ca<sub>1-z</sub>L<sub>z</sub>)<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-w</sub>(式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、0 ≤ x ≤ 1, 0, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, 0 ≤ w ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 16)で記述できる(Cu, M)系高温超伝導体材料からなることを特徴とする、請求項1, 2, 3又は4に記載の選択還元型高温超伝導体。

6. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式Cu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2.  $\text{Ca}_{1-x}\text{L}_x)_n\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

7. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

8. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

9. (補正後) 超伝導キャリアの濃度が、選択還元によって又は酸素濃度の増減によって調節されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

10. (補正後) 前記高温超伝導体が、 $n=3, 4, 5, 6, 7$  のいずれかである選択オーバードープ型又は選択最適ドープ型高温超伝導体であることを特徴とする、請求項 5 に記載の選択還元型高温超伝導体。

11. (補正後) 前記選択還元によって、前記電荷供給層の前記置換原子が、この原子の外殻軌道に電子を受容することにより前記超伝導層の前記 5 配位の  $\text{CuO}_2$  面にホールを供給することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



12. 超伝導異方性が10以下、c軸方向のコヒーレンス長が3 Å以上であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

13. 前記選択還元により、超伝導波動関数をd波からs波的性質を持つd + i s波に変換することを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

14. (補正後) 自己形成効果及び選択還元性を有する元素を高温超伝導体の原料中に添加し、当該元素の自己形成効果を用いて高温超伝導体の基本格子の電荷供給層のCu原子の一部を上記元素で置換した構造の高温超伝導体結晶を成長させる工程と、上記元素の選択還元性を用いて上記高温超伝導体結晶の単位格子の電荷供給層の上記元素を選択還元する工程とを備えたことを特徴とする、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

15. (補正後) 前記高温超伝導体を結晶成長させる工程は、高温超伝導体の前駆体と前記元素の化合物と酸化剤と還元剤とを混合し、当該混合体を高圧中で熱処理する工程を含み、前記選択還元する工程は、当該高温超伝導体結晶を還元雰囲気中で熱処理する工程からなることを特徴とする、請求項14に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

16. (補正後) 前記混合体は、組成式、 $Ba_2Ca_2Cu_3O_7$  で表される前記前駆体と前記元素の化合物である $Tl_2O_3$  と前記酸化剤である $AgO$  又は $CaO_2$  と前記還元剤である $Cu_2O$  とを仕込み組成、 $Cu_{0.5}Tl_{0.5}Ba_2Ca_2Cu_3O_7$  で混合した混合体となり、前記高温超伝導体を結晶成長させる工程は、5 GPa、850℃、2時間の高圧中の熱処理を含み、前記選択還元する工程は、 $N_2$  中、400℃～700℃、好ましくは540℃、12時間の還元雰囲気中の熱処理を含み、組成式 $(Cu_{1-x}Tl_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_7$ 、 $(0 \leq x \leq 1.0, 0 \leq y \leq 1)$  で表されるCu-1223構造の選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項15に記載の選択還元型高温超伝

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

導体の製造方法。

17. (補正後) 前記高温超伝導体の前駆体は、組成式、 $\text{Cu}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で表される前駆体であり、前記自己形成効果及び選択還元性を有する元素の化合物は、多価の金属元素 $\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Tl}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}$ のうちのいずれか一元素または複数元素) を含む化合物であり、組成式 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$ で表される $\text{Cu}-1223$ 構造の選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項15に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

18. (補正後) 自己形成効果及び選択還元性を有する元素の雰囲気中で、単結晶基板上に堆積した当該元素を含む高温超伝導体組成のアモルファス膜を熱処理して、上記元素の自己形成効果と上記単結晶基板のエピタキシー効果とを用いて高温超伝導体の基本格子の電荷供給層の $\text{Cu}$ 原子の一部を上記元素で置換した構造の高温超伝導体を結晶成長させる工程と、上記元素の選択還元性を用いて高温超伝導体の単位格子の電荷供給層の上記元素を選択還元する工程とを備えたことを特徴とする、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

19. (補正後) 前記高温超伝導体を結晶成長させる工程は、前記元素を含んだ混合ペレットと上記元素の濃度調節用ペレットとを作製すると共に、上記元素を含んだ高温超伝導体組成を有するターゲットをスパッタしてアモルファス膜を単結晶基板上に堆積し、上記混合ペレットと濃度調節用ペレットと上記アモルファス膜とを同一の密閉容器中で熱処理する工程を含み、前記選択還元する工程は、当該高温超伝導体結晶を還元雰囲気中で熱処理する工程を含むことを特徴とする、請求項18に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

20. (補正後) 前記混合ペレットは、成分元素がCu、Ba、Ca及びOである高温超伝導体の前駆体と $Tl_2O_3$ である前記自己形成効果及び選択還元性を有する元素の化合物とを、組成式、 $Cu_{1-x}Tl_xBa_2Ca_3Cu_4O_y$  ( $x=0.25\sim0.5$ ) の範囲で混合し、この混合体を加圧成形することによって得られ、前記濃度調節用ペレットは、当該混合ペレットを1時間加熱処理して形成したタリウム濃度調節用ペレットであり、前記アモルファス膜は、組成式、 $TlBaSrCa_2Cu_3O_y$  で表される焼結体ターゲットをスパッタして $SrTiO_3$  基板上に堆積することによって得られ、前記密閉容器中の熱処理を、 $860\sim900^\circ\text{C}$  で30～90分間行い、前記選択還元する工程は、1気圧以下の低圧酸素ガスの還元雰囲気中で $500^\circ\text{C}$ 、30分間の熱処理を含み、組成式 ( $Cu_{1-x}Tl_x$ ) ( $BaSr$ ) $_2Ca_2Cu_3O_y$ 、 ( $x=0.4\sim0.8$ ) で表されるCu-1223構造の選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項19に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

21.

22. (追加) 前記混合ペレットは、成分元素がCu、Ba、Ca及びOである高温超伝導体の前駆体と前記自己形成効果及び選択還元性を有する元素M ( $M=Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Os$  のうちのいずれか一元素または複数元素) を含む化合物とを、組成式、 $Cu_{1-x}M_xBa_2Ca_3Cu_4O_y$  ( $x=0.25\sim0.5$ ) の範囲で混合し、この混合体を加圧成形することによって得られ、前記濃度調節用ペレットは、当該混合ペレットを1時間加熱処理したM濃度調節用ペレットであり、前記ターゲットは、組成式  $Cu_{1-x}M_x(Ba_{1-y}Sr_y)_2(Ca_{1-z}L_z)_{n-1}Cu_nO_{2n+4-w}$  で表されるCu-1223構造の (Cu, M) 系選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項19に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

23. (追加) 前記混合ペレットは、成分元素がCu、Ba、Ca及びOである高温超伝導体の前駆体と $Tl_2O_3$ である前記自己形成効果及び選択還元性を

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

有する元素の化合物とを、組成式、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_z\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $x = 0.25 \sim 0.5$ ) の範囲で混合し、この混合体を加圧成形することによって得られ、前記濃度調節用ペレットは、当該混合ペレットを1時間加熱処理して形成したタリウム濃度調節用ペレットでなり、前記アモルファス膜は、組成式、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_z\text{Cu}_4\text{O}_y$  で表される焼結体ターゲットをスパッタして  $\text{SrTiO}_3$  基板上に堆積することによって得られ、前記密封容器中の熱処理を、 $880 \sim 920^\circ\text{C}$  で60分間行い、前記選択還元する工程は、1気圧以下の低圧酸素ガスの還元雰囲気中で  $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 、30分間の熱処理を含み、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_z\text{Cu}_4\text{O}_y$  で表される  $\text{Cu}-1234$  構造の選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項19に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

24. (追加) 前記混合ペレットは、成分元素が  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$  及び  $\text{O}$  である高温超伝導体の前駆体と  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  である前記自己形成効果及び選択還元性を有する元素の化合物とを、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_z\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $x = 0.25 \sim 0.5$ ) の範囲で混合し、この混合体を加圧成形することによって得られ、前記濃度調節用ペレットは、当該混合ペレットを1時間加熱処理して形成したタリウム調節用ペレットでなり、前記アモルファス膜は、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{La}_z)\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  で表される焼結体ターゲットをスパッタして  $\text{SrTiO}_3$  基板上に堆積することによって得られ、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_z\text{Cu}_4\text{O}_y$ 、( $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で表される  $\text{Cu}-1234$  構造の選択還元型高温超伝導体を形成することを特徴とする、請求項19に記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



37  
09/19/2002  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|   |   |  |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference<br>PCT008JST  | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |  |
| International application No.<br>PCT/JP00/01669   | International filing date (day/month/year)<br>17 March 2000 (17.03.00)  | Priority date (day/month/year)<br>26 March 1999 (26.03.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C01G 3/00, 1/00 |   |  |
| Applicant<br>JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION   |   |  |

|   |  |
|---|--|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>8</u> sheets.</p>   |  |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |  |

RECEIVED  
FEB 15 2002  
TC 1700

|  |   |
|--|---|
| Date of submission of the demand<br>19 October 2000 (19.10.00) | Date of completion of this report<br>15 May 2001 (15.05.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP                        | Authorized officer  |
| Facsimile No.  | Telephone No.   |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01669

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-6,8-15, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 7,7/1, filed with the letter of 19 January 2001 (19.01.2001)
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages 1-13, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 14-20,22-24, filed with the letter of 19 January 2001 (19.01.2001)
- ☒ the drawings:  
 pages 1-9, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 21
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01669

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

|                               |        |            |     |
|-------------------------------|--------|------------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 1-20,22-44 | YES |
|                               | Claims |            | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 1-20,22-44 | YES |
|                               | Claims |            | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-20,22-44 | YES |
|                               | Claims |            | NO  |

### 2. Citations and explanations

- t 1: Hideo Ihara, et al., "Tei Ihousei Cu-1234 kei Kouon Chou Dendou Zairyo," Denshi Gijutsu Sougou Kenkyusho Ihou, Vol. 62, No. 12, 20 March 1999 (20.03.99), p. 695, right column, lines 7 to 9
- t 2: B. Morosin et al., "Tl-0 charge reservoir changes on annealing Tl-1223 crystals," Physica C., Vol. 183, 1991, pp. 90-98

(Claims 1 to 20 and 22 to 24)

The claims appear to involve both novelty and an inventive step in view of documents 1 and 2, cited in the ISR.

Document 1 states that "it has also been observed recently that, with  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  ( $x = 0.5$ ) types,  $T_c$  rises to 132K due to the selective reduction effect of Tl. Although this statement suggests the invention of the present application, the document does not explain what is meant by "selective reduction effect."

Therefore, it cannot be said that document 1 describes the idea of selectively reducing a selectively reducible atom in the electric charge supplying layer, which is a feature of the present invention. Nor could one skilled in the art have easily conceived such an idea based on the aforementioned statement in document 1.

Document 2, too, does not describe the idea of selectively reducing a selectively reducible atom in the electric charge supplying layer. Nor could one skilled in the art have easily conceived such an idea based on document 2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

特許協定条約に基づいて公開された国際出願

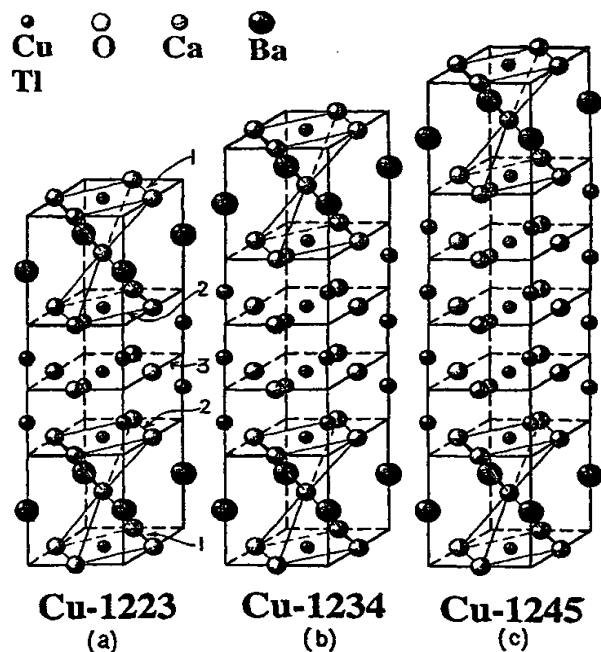
|  |  |  |
|--|--|--|
| <p>(51) 国際特許分類7<br/>C01G 3/00, 1/00</p>  | <p>A1</p>  | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO00/58218</p> <p>(43) 国際公開日<br/>2000年10月5日(05.10.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP00/01669</p> <p>(22) 国際出願日<br/>2000年3月17日(17.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平11/85003<br/>1999年3月26日(26.03.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>科学技術振興事業団<br/>(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)<br/>[JP/JP]<br/>〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP)<br/>工業技術院長が代表する日本国<br/>(JAPAN as represented by SECRETARY OF AGENCY OF<br/>INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP]<br/>〒100-8921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および<br/>(75) 発明者 / 出願人 (日本および米国についてのみ)<br/>伊原英雄(IHARA, Hideo)[JP/JP]<br/>〒305-0035 茨城県つくば市松代4-10-8 Ibaraki, (JP)</p> | <p>(74) 代理人<br/>平山一幸(HIRAYAMA, Kazuyuki)<br/>〒160-0022 東京都新宿区新宿2-3-10<br/>新宿御苑ビル6階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書<br/>補正書</p> |  |

(54)Title: SELECTIVE REDUCTION TYPE HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54)発明の名称 選択還元型高温超伝導体及びその製造方法

(57) Abstract

A selective reduction type high temperature superconductor, wherein it has a pair of  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x$  faces (1, 1) as an electric charge supplying layer and five-coordinate  $\text{CuO}_2$  face (2) as a superconducting layer and four-coordinate  $\text{CuO}_2$  face (3), and five-coordinate  $\text{CuO}_2$  face (2) as a superconducting layer is overdoped and four-coordinate  $\text{CuO}_2$  face (3) is optimally doped by reducing the M ion (e.g. Tl ion) in the electric charge supplying layer with a heat-treatment in a reducing atmosphere; and a method for preparing the same. The high temperature superconductor can be used for achieving a small superconductive anisotropy  $\gamma$ , a high critical current density  $J_c$  and a high critical magnetic field  $H_{irr}$ , while maintaining a high critical temperature ( $T_c$ ).



(57)要約

電荷供給層である一対の $Cu_{1-x}M_x$ 面(1, 1)と、超伝導層である5配位の $CuO_2$ 面(2)と4配位の $CuO_2$ 面(3)とを有し、電荷供給層のMイオン(例えばTlイオン)を還元雰囲気中の熱処理により還元することによって、超伝導層の5配位の $CuO_2$ 面(2)にはオーバードープし、4配位の $CuO_2$ 面(3)には最適ドープすることができる選択還元型高温超伝導体とその製造方法を提供する。本発明によれば、臨界温度 $T_c$ を高く維持したまま、超伝導異方性 $\gamma$ を小さくし、高い臨界電流密度 $J_c$ 、高い臨界磁界 $H_{irr}$ を達成することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |         |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦     | DM | ドミニカ    | KZ | カザフスタン            | RU | ロシア        |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア  | LC | セントルシア            | SD | スーダン       |
| AL | アルバニア        | EE | エストニア   | LI | リヒテンシュタイン         | SE | スウェーデン     |
| AM | アルメニア        | ES | スペイン    | LR | リベリア              | SG | シンガポール     |
| AT | オーストリア       | FI | フィンランド  | LS | レソト               | SI | スロヴェニア     |
| AU | オーストラリア      | FR | フランス    | LT | リトアニア             | SK | スロヴァキア     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GA | ガボン     | LV | ラトヴィア             | SL | シエラ・レオネ    |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国      | MA | モロッコ              | SN | セネガル       |
| BB | バルバドス        | GD | グレナダ    | MC | モナコ               | SZ | スワジランド     |
| BE | ベルギー         | GE | グルジア    | MD | モルドヴァ             | TD | チャード       |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GH | ガーナ     | MG | マダガスカル            | TG | トゴ         |
| BG | ブルガリア        | GN | ギニア     | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TJ | タジキスタン     |
| BJ | ベナン          | GR | ギリシャ    | ML | マリ                | TM | トルクメニスタン   |
| BR | ブラジル         | GW | ギニア・ビサウ | MN | モンゴル              | TR | トルコ        |
| BY | ベラルーシ        | HR | クロアチア   | MR | モーリタニア            | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ          | HU | ハンガリー   | MW | マラウイ              | TZ | タンザニア      |
| CF | 中央アフリカ       | ID | インドネシア  | MX | メキシコ              | UA | ウクライナ      |
| CG | コンゴ          | IE | アイルランド  | MZ | モザンビーク            | UG | ウガンダ       |
| CH | スイス          | IL | イスラエル   | NE | ニジェール             | US | 米国         |
| CI | コートジボワール     | IN | インド     | NL | オランダ              | UZ | ウズベキスタン    |
| CM | カメルーン        | IS | アイスランド  | NO | ノルウェー             | VN | ベトナム       |
| CN | 中国           | IT | イタリア    | NZ | ニュージーランド          | YU | ユーゴスラヴィア   |
| CR | コスタ・リカ       | JP | 日本      | PL | ポーランド             | ZA | 南アフリカ共和国   |
| CU | キューバ         | KE | ケニア     | PT | ポルトガル             | ZW | ジンバブエ      |
| CY | キプロス         | KG | キルギスタン  | RO | ルーマニア             |    |            |
| CZ | チェッコ         | KP | 北朝鮮     |    |                   |    |            |
| DE | ドイツ          | KR | 韓国      |    |                   |    |            |
| DK | デンマーク        |    |         |    |                   |    |            |



## 明 細 書

### 選択還元型高温超伝導体及びその製造方法

#### 技術分野

この発明は、大規模な超伝導送電、超伝導電力貯蔵、高性能なジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクスなどに利用でき、構成元素の選択還元により正孔ドーピングが可能なCu酸化物系高温超伝導体である選択還元型高温超伝導体及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

従来のCu酸化物系高温超伝導体は酸化によって正孔をドーピングしてキャリア濃度を向上させているため、酸素が昇温などにより拡散したり、放出されたりするとキャリア濃度が下がり超伝導性の劣化が生じていた。

また、高いキャリア濃度を得るため正孔をドーピングするには高い酸素分圧を必要とし、低い酸素分圧または真空状態である還元条件での作製法では正孔をドーピングし、キャリア濃度を高くすることは不可能であった。このように従来の高温超伝導体では、還元によって、すなわち酸素濃度を下げることによって正孔濃度を増大させることは不可能であったため、低酸素分圧の還元雰囲気で作製した高温超伝導体はキャリア濃度が低くなり、超伝導臨界温度 $T_c$ 、臨界電流密度 $J_c$ 及び不可逆磁界 $H_{irr}$ 等の超伝導特性が低くなるという解決すべき課題があった。それゆえ、低酸素濃度の高温超伝導体の実現が解決すべき課題であった。

そこで、この発明は上記課題にかんがみ、第1の目的として、構成元素の選択還元により正孔ドーピングが可能な選択還元型高温超伝導体を提供することにある。

さらに第2の目的として、選択還元型高温超伝導体の製造方法を提供することである。

#### 発明の開示

この第1の目的を達成するために、本発明の選択還元型高温超伝導体は、高温

超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより超伝導層に正孔をドーピングしたものである。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体は、高温超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより、超伝導層に超伝導キャリアのオーバードープ領域と最適ドーピング領域とを並設したものである。

さらに、本発明の選択還元型高温超伝導体は、高温超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより、超伝導体全体の超伝導キャリア濃度をオーバードープ又は最適ドーピングに保つように構成されている。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体は、高温超伝導体の単位格子の上下面のCu原子の一部を選択還元可能な原子で置換した電荷供給層を有し、電荷供給層は選択還元により超伝導層にホールを供給するように構成されている。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体は、超伝導層の上下層が5配位のCuO<sub>2</sub>面であり、この上下面以外の面が4配位のCuO<sub>2</sub>面であり、選択還元により、5配位のCuO<sub>2</sub>面にはオーバードープし、4配位のCuO<sub>2</sub>面には最適ドーピングすることができる構成を有する。

さらに、本発明の選択還元型高温超伝導体は、選択オーバードープ乃至は選択最適ドーピングである構成を有する。

さらに本発明の選択還元高温超伝導体は、組成式Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>1-z</sub>L<sub>z</sub>)<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-w</sub>(式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、0 ≤ x ≤ 1, 0, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, 0 ≤ w ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 16)で記述できる(Cu, M)系選択酸化型高温超伝導体であることを特徴とする。

また、本発明の選択還元高温超伝導体は、組成式Cu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>(Ca<sub>1-z</sub>L<sub>z</sub>)<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-w</sub>(式中、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、0 ≤ x ≤ 1, 0, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, 0 ≤ w ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 16)で記述できる(Cu, Tl)系選択酸化型高温超伝導体であることを特徴とする。

また、本発明の選択還元高温超伝導体は、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0, 0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択酸化型高温超伝導体であることを特徴とする。

また、本発明の選択還元高温超伝導体は、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0, 0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる型選択還元高温超伝導体であることを特徴とする。

さらに本発明の選択還元高温超伝導体は、選択オーバードープ又は選択最適ドープが酸素濃度の減少による構成元素イオンの価数の低減、すなわち、選択還元によって、乃至は酸素濃度の増減によってなされることを特徴とする。

また、本発明の高温超伝導体は、上記組成式において、 $n=3, 4, 5, 6, 7$  のいずれかである選択オーバードープ型又は選択ドープ型高温超伝導体であることを特徴とする。

さらに本発明の高温超伝導体は、電荷供給層にある選択還元イオンが還元されることによって、このイオンの外殻軌道が電子を受容し、超伝導層の 5 配位  $\text{CuO}_2$  面にホールを供給するよう構成されている。

さらに、本発明の高温超伝導体は、超伝導異方性が 1.0 以下、c 軸方向のコヒーレンス長が 3 Å 以上である構成を有する。

さらに本発明の高温超伝導体は、選択還元により、超伝導波動関数を空間的異方性の高い d 波から空間的異方性の無い s 波的な性質を含む  $d + i s$  波に変換した構成を有する。

これらの構成による本発明の選択還元型高温超伝導体は、還元雰囲気中で作製しても、また使用中に酸素が減少しても、臨界温度  $T_c$  を高く維持したまま、超伝導異方性  $\gamma$  を小さくし、高い臨界電流密度  $J_c$ 、高い臨界磁界  $H_{irr}$  を達成することができる。

すなわち、本発明の選択還元型高温超伝導体は、その結晶構造と電子構造に基づいて、 $T_c$  を高く維持したまま、 $J_c$  と  $H_{irr}$  を向上させることができると

ともに、超伝導波動関数が  $d + i s$  波であるので、超伝導異方性が低い。したがって、高性能の高温超伝導材料として各種の産業分野で使用する事ができる。

さらに第2の目的を達成するために、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、製造した高温超伝導体を還元雰囲気中で熱処理する工程を備えている。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、高温超伝導体の前駆体がアモルファスであって、このアモルファス前駆体をアモルファス相エピタキシー法により超伝導膜をエピタキシー成長させる工程と、このエピタキシー成長した超伝導膜を低酸素雰囲気中で熱処理する工程とを備えている。

さらに、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、添加構成元素の自己形成効果 (self-assembling 又は self-formation 効果) により高温超伝導体をエピタキシャル成長させる工程を備えている。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、組成式  $Cu_{1-x} M_x (Ba_{1-y} Sr_y)_2 Ca_{1-z} L_z)_{n-1} Cu_n O_{2n+4-w}$  (式中、 $M$ =多価の金属元素イオンで  $Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Os$  の一元素または複数元素、 $L=Mg$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1, 0, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq w \leq 4, 1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, M) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用し得る。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、組成式  $Cu_{1-x} Tl_x (Ba_{1-y} Sr_y)_2 (Ca_{1-z} L_z)_{n-1} Cu_n O_{2n+4-w}$  (式中、 $L=Mg$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1, 0, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq w \leq 4, 1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用し得る。

また、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、組成式  $Cu_{1-x} Tl_x (Ba_{1-y} Sr_y)_2 (Ca_{1-z} L_z)_2 Cu_3 O_{10-w}$  (式中、 $L=Mg$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1, 0, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用し得る。

さらに、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法は、組成式  $Cu_{1-x} Tl$

$x$ ,  $(Ba_{1-y}Sr_y)_2(Ca_{1-z}L_z)_3Cu_4O_{12-w}$  (式中、 $L=Mg$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる選択還元型高温超伝導体の製造に適用することができる。

このような構成による本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法によって、正孔ドーピング可能な選択還元型高温超伝導体を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

本発明は、以下の詳細な説明及び本発明の実施例を示す添付図面により、よりよく理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す実施例は、発明を特定することを意図するものではなく、単に説明及び理解を容易とするものである。

図中、

図 1 は、本発明の選択還元型高温超伝導体の結晶構造モデルを示す図であり、(a) は  $n=1$ 、(b) は  $n=2$  を示す単位格子である。

図 2 は、本発明の選択還元型高温超伝導体の結晶構造モデルを示す図であり、(a) は  $n=3$ 、(b) は  $n=4$ 、(c) は  $n=5$  を示す単位格子である。

図 3 は、窒素中、各温度でアニール処理した第 1 の実施形態における電気抵抗の温度依存性を示す図である。

図 4 は、第 1 の実施形態における熱分析データを示す図である。

図 5 は、窒素中でアニール処理した第 1 の実施形態におけるホール濃度の温度変化を示す図である。

図 6 は、窒素中でアニール処理した第 1 の実施形態における  $T_c$ 、常伝導電気抵抗、キャリア濃度、重量変化率とアニール処理温度との関係を示す図である。

図 7 は、酸素濃度が高い場合の第 1 の実施形態の電子状態を示す図である。

図 8 は、酸素濃度が低い場合の第 1 の実施形態の電子状態を示す図である。

図 9 は、第 2 の実施形態の X 線回折パターンを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の好適な実施例による選択還元型高温超伝導体及びその製造方

法を図 1 から図 9 を参照しながら説明する。

高温超伝導体のキャリア濃度を増大する方法として、高圧酸素中の熱処理で酸化する方法と価数の異なる元素に置換する方法が知られているが、本発明の選択還元型高温超伝導体では、還元によって、すなわち酸素濃度を下げることによって正孔濃度を増大させ、 $T_c$ （臨界温度）、 $J_c$ （臨界電流密度）及び  $H_{irr}$ （臨界磁界）を極めて高くすることができるという特徴を有している。

本発明の Cu 酸化物系超伝導体  $Cu_{1-x}M_x(Ba_{1-y}Sr_y)_2(Ca_{1-z}L_z)_{n-1}Cu_nO_{2n+4-w}$  は、単位格子の上下面を構成する  $Cu_{1-x}M_x$  面である電荷供給層と、単位格子の上下面以外の面、すなわち、ピラミッド型  $CuO_5$  クラスターの  $CuO_2$  面、すなわち、5 配位の  $CuO_2$  面と、平面型の  $CuO_4$  クラスターの  $CuO_2$  面、すなわち、4 配位の  $CuO_2$  面とから成る超伝導層を交互に積み重ねて構成している。

図 1 及び図 2 は本発明の選択還元型高温超伝導体の結晶構造モデルを示す図である。この結晶構造モデルは電荷供給層と超伝導層からなる二次元的な層状構造を持つ  $CuBaCa_{n-1}O_{2n+4-w}$  系 ( $n=1\sim 5$ ) を例示したものであり、 $1\leq n\leq 16$ 、 $0\leq w\leq 4$  である。

図 1 (a) は  $n=1$ 、(b) は  $n=2$  の単位格子であり、図 2 の (a) は  $n=3$ 、(b) は  $n=4$ 、(c) は  $n=5$  の単位格子である。

図 2 (a) を参照して、本発明の選択還元型高温超伝導体は、電荷供給層である一対の  $Cu_{1-x}M_x$  面 1、1 と、超伝導層である 5 配位の  $CuO_2$  面 2 と超伝導層である 4 配位の  $CuO_2$  面 3 とを有している。

本発明の選択還元方法によれば、超伝導層である 5 配位の  $CuO_2$  面 2 においては正孔濃度がオーバードープ又は最適ドープ又はそれに近い状態であり、一方、超伝導層である 4 配位の  $CuO_2$  面 3 においては最適ドープ又はそれに近い状態であるように形成することができる。すなわち、オーバードープ又は最適ドープされた  $CuO_2$  面と最適ドープされた  $CuO_2$  面とを選択的に分離して形成することができる。

本発明の選択還元方法とは、高温超伝導体の電荷供給層の Cu イオンの一部を置換した多価の還元可能なイオン（例えば Tl イオン）を、高温超伝導体の酸素

を減少させること（例えば、還元雰囲気中の熱処理）によって、この多価の還元可能なイオンのイオン価を還元する（イオン価を減少させる）方法である。この還元可能な置換イオンの還元によって、Cu酸化物系高温超伝導体の電子構造及びバンド構造が変化し、正孔ドーピングが可能な機構が発現する。

図7は酸素濃度が高い場合の上記Cu酸化物系高温超伝導体のCuO<sub>2</sub>面2の電子状態を示す図であり、図8は選択還元により酸素濃度が低くなった場合の上記Cu酸化物系高温超伝導体のCuO<sub>2</sub>面2の電子状態を示す図である。

図7及び図8を参照すると、酸素濃度が高い場合には電荷供給層にあるT1イオンは+3価の状態にあり、T16s準位はフェルミ準位（ $E_F$ ）よりも上にある。一方、還元され酸素濃度が低い場合には、T1イオンは+1価の状態になり、T16s準位はフェルミ準位よりも下になる。

このため、T1イオンは超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2からの電子を引き出し、超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2にはホールが供給される。このようにして、T1イオン等の多価の還元可能なイオンの酸素濃度の減少による還元、すなわち、選択還元により正孔を供給してキャリア濃度を増加させることができる。本明細書では、選択還元により正孔を供給することを選択ドーブと命名している。

選択ドーブ法を利用して高性能の高温超伝導体を作ることができる。たとえば、オーバードープ状態の組成で形成したこの高温超伝導体を還元雰囲気中の熱処理により所定の量の酸素を減少させれば、超伝導層は酸素を失うことによりキャリア濃度が減少するが、超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面2には選択ドーブによりホールが注入されるのでオーバードープ状態に留まらせることができる。

一方、超伝導層である4配位のCuO<sub>2</sub>面3にはホールがドーブされないのでキャリアが減少し最適ドーブ状態になる。このように、超伝導層全体では、キャリア濃度がオーバードープであるが、最適ドーブ状態のCuO<sub>2</sub>面も有する構成とすることができる。本明細書では、上記方法を選択オーバードープと命名している。同様に、所定の組成による形成、所定の量の酸素の減少により、超伝導層の5配位及び4配位のCuO<sub>2</sub>面のキャリア濃度を最適ドーブ状態にすることもできる。本明細書では、この方法を選択最適ドーブと命名している。

このように複数の種類の $\text{CuO}_2$ 面のポテンシャル準位差及び各 $\text{CuO}_2$ 面に帰属するバンドのエネルギー準位差を利用し、単位格子中にオーバードープ状態の $\text{CuO}_2$ 面と最適ドープ状態の $\text{CuO}_2$ 面とを共存させることができるため、 $T_c$ 、 $J_c$ 及び $H_{irr}$ を極めて高くすることができる。

ところで $T_c$ はドープ量に対して上に凸の放物線的に変化するが、 $T_c$ が最高になるドープ量が最適ドープであり、 $\text{CuO}$ 系高温超伝導体の場合は1Cuあたりのホール数が0.2～0.23に相当する。またオーバードープは最適ドープよりも大きいドープ量のことである。本発明の選択オーバードープ方法を用いれば、全体としてオーバードープであって $J_c$ が大きい、上述したように最適ドープ量を有する超伝導体層が存在するので、オーバードープであっても $T_c$ は下がらない。

このように、本発明のCu酸化物系選択還元型高温超伝導体では、電荷供給層のCuイオンの一部を多価の還元可能なイオン、例えばT1で置換し、そのイオンが酸素濃度の減少によって還元されることによって形成される電子構造及びバンド構造の変化を利用して、選択的に正孔ドーピングが可能な機構を実現している。

この機構により、本発明の選択還元型高温超伝導体では、超伝導層の酸素が不足しても又は作製段階で十分な酸素を導入できなくても、置換イオンが超伝導層から電子を引き出し逆に超伝導層に正孔を供給する。したがって、酸素が抜けることによる特性の劣化が無く、また低酸素分圧雰囲気で作製しても高性能な高温超伝導体を得ることができる。

また、この機構を利用し、適切な組成と構造によりオーバードープ状態で形成し、選択還元による選択ドーピングにより5配位の $\text{CuO}_2$ 面はオーバードープに保ち、4配位の $\text{CuO}_2$ 面は最適ドープ状態にすることができるから、 $J_c$ を高くしながら、かつ、 $T_c$ を高く維持することが可能である。もちろん、適切な組成と構造により最適ドープ状態で形成することも可能である。

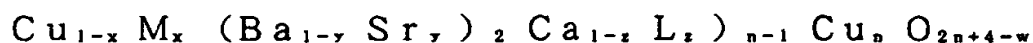
なお、最適ドープ又はオーバードープは上述のように酸素濃度の減少によるT1イオンの価数の低減によって制御可能であるが、酸素濃度の増減によって制御することももちろん可能である。



このような本発明の選択還元型高温超伝導体は、高圧合成法、ホットプレス法、スパッタリング法、レーザアブレーション法等の非平衡な製造方法を利用して高温超伝導体を作製し、還元熱処理することにより製造する。

上記製造方法は、次の組成式（a）で記述できる選択還元型高温超伝導体の製造に適用可能である。

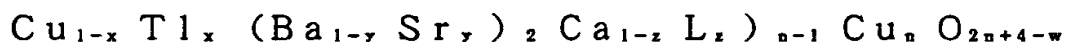
組成式（a）：



但し、M=多価の金属元素イオンで、Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Os の一元素又は複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ である。

さらに次の組成式（b）で記述できる選択還元型高温超伝導体の製造にも適用可能である。

組成式（b）：



但し、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ である。

本発明の層状構造をもつCu酸化物系超伝導材料 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$ の薄膜を作製するためには、電荷供給層と超伝導層を交互に積み重ねる必要があり、また、各層の組成と結晶性を正確に制御することと大面積であることが必要がある。

このためには温度あるいは圧力等の物理的制御に加えて、添加元素Mの化学的な自己形成能力を発揮させ、CuO<sub>2</sub>面内および面に垂直方向の結晶の周期性および原子秩序を理想的なレベルに高める必要がある。エピタキシー効果による面内秩序の向上とこの添加元素Mの化学的な自己形成効果による面内及び面に垂直方向の結晶性の向上により薄膜結晶の原子秩序が大きく向上し、超伝導特性の向上に貢献する。この添加元素Mの一つの例が、構造安定化効果、反応促進性効果、電荷供給効果、T<sub>c</sub>増大効果を併せ持つM=Tl元素の活用である。この添加元素Mは、適切な薄膜作製条件の制御により、上記組成以外の他の高温超伝導体

の形成にも同様な効果を発揮する。本発明の製造方法は、上記効果を利用するものである。

さらに本発明における高温超伝導材料は、クーロン斥力が大きい強相関系の物質であるためd波超伝導性を持っている。このため、 $\text{CuO}_2$  面内の超伝導異方性が極めて大きい。この異方性は本発明の選択還元により小さくすることができる。すなわち、図8に示したように、選択還元をおこなうと、 $\text{CuO}_2$  面の電子状態がd + i s 波状態となり、弱相関系の超伝導材料で特徴的なs波性が導入される。このため、異方性の小さい高性能の高温超伝導材料を実現することができる。

本発明の製造方法は、あわせて、上記効果をも生じさせるものである。

次に、好適な第1の実施形態である、組成が $(\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、であり、単位格子が図2(a)に示した構造である例について説明する。以下、この第1の実施形態の試料の構造を図2(a)に示すように $\text{Cu}-1223$ と呼ぶ。

最初に、この第1の実施形態の製造方法について説明する。

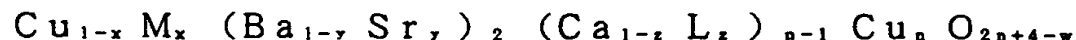
この第1の実施形態の選択還元型高温超伝導体の原料は $\text{CuO}$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaO}_2$  及び $\text{CaO}_2$  等であり、酸化剤は $\text{AgO}$ 、 $\text{CaO}_2$  等、還元剤は $\text{Cu}_2\text{O}$  などである。

先ず $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の前駆体に $\text{CuO}$ と $\text{Tl}_2\text{O}_3$  とを適量混合し、酸化剤と還元剤とを混ぜて、仕込み組成 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $x = 0.5$ ) の試料をキュービックアンビル型高圧発生装置により850°C、5 GPa、2時間の合成条件で作製する。

次に、この試料を400°C以上700°C以下の温度範囲、好ましくは540°Cの還元雰囲気、例えば窒素ガス中で12時間アニール処理をする。この選択還元処理により本実施形態の選択還元型高温超伝導体が得られる。

なお、この製造方法は、上記組成の例に限らず、次の組成式(c)で記述できる(Cu, M)系選択還元型高温超伝導体の製造にも適用できる。

組成式(c) :



但し、 $L = Mg$ ，アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 4$ 。

次に第1の実施形態の特性を説明する。

図3は窒素中、各温度でアニール処理した第1の実施形態における電気抵抗の温度依存性を示す図である。

図3に示すように、 $T_c$ は97Kから131Kまでアニール処理温度の上昇に対応して上昇している。電気抵抗の $T_c$ 付近の勾配が350℃から450℃の間でやや乱れるが、これは試料の不均一性によるものである。常伝導電気抵抗はアニール処理温度が200℃から400℃になるまで上昇し、その後400℃から550℃にかけて減少し、さらにその後600℃では上昇している。

図4は第1の実施形態における熱分析データを示す図である。

図4に示す熱重量分析(TG)の結果から、アニール処理温度の上昇に対応して重量が減少し、とくに400℃近傍と700℃以上で急減することを示している。このことと、さらに示差熱分析(DTA)との結果から、400℃近傍と700℃以上の温度における重量減少はそれぞれ酸素とT1の放出によるものであることがわかる。

図5は窒素中でアニール処理した第1の実施形態におけるホール濃度の温度変化を示す図である。

図5に示すように、ホール係数の測定から求めたCuあたりのキャリア濃度は高圧合成したままの試料では300Kで0.5でオーバードープ状態にあるが、400℃のアニール処理により0.12と減少しアンダードープ状態になり、540℃では0.2と最適ドープ量に近づいている。

図6は窒素中でアニール処理した第1の実施形態における $T_c$ 、常伝導電気抵抗、キャリア濃度、重量変化率とアニール処理温度との関係を示した図である。

図6を参照すると、オーバードープ状態にある試料からアニール処理により酸素が抜けるとキャリア濃度が減少し、 $T_c$ が上昇する。400℃では酸素が急激に抜けアンダードープ状態になるが $T_c$ は高く維持される。

さらに高温処理するとさらに酸素濃度が減少するが、電子状態の変化によりキャリア濃度が増加し最適ドープ量に近づき、 $T_c$ はアニール処理温度540℃で

最高値に達する。なお、700℃以上のアニール処理温度ではさらに酸素が抜け試料が変質する。

この電子状態の変化によりキャリア濃度が増加する現象は、図7及び図8を用いて上述したが、以下のように説明される。すなわち、酸素濃度が高い場合には電荷供給層にあるTlイオンは+3価の状態にあり、Tl 6s準位はフェルミ準位( $E_F$ )よりも上にある。しかし、酸素濃度が低くなると、Tlイオンは還元され+1価の状態になり、Tl 6s準位はフェルミ準位よりも下になる。このため、Tlイオンは超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面から電子を引き出し、逆に超伝導層である5配位のCuO<sub>2</sub>面にホールを供給する。

このようにして、Tlイオンの選択還元により正孔を供給してキャリア濃度を増加させることができる。

なお、この第1の実施形態の選択還元型高温超伝導体では、上部臨界磁界の変化の測定からc軸方向のコヒーレント長が3Å以上であり、上部臨界磁界のab軸に対するc軸方向の比から求めた超伝導異方性が10以下である。

次に、好適な第2の実施形態について説明する。

この第2の実施形態は $n=3$ の組成の $(Cu_{1-x}Tl_x)(Ba, Sr)_2Ca_2Cu_3O_y$ 系選択還元型高温超伝導体薄膜である。また結晶構造は図2(a)に示した第1の実施形態の結晶構造と同様である。

つづいて第2の実施形態の製造方法を説明する。

まずプリカーサー成分Cu-Ba-Ca-Oに対し、Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.25～0.5モルを均一に混合し、 $Cu_{1-x}Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$  ( $x=0.25\sim0.5$ )を作り、直径10mm、約450mg程度のタリウム混合ペレットに加圧形成する。

さらにこのタリウム混合ペレットを予め1時間加熱処理したものをタリウム調節用ペレットとする。

次に、例えばTlBaSrCa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の焼結体をターゲットにしてRFマグネトロンスパッタ法によりSrTiO<sub>3</sub>基板上に $(Cu_{1-x}Tl_x)(Ba, Sr)_2Ca_2Cu_3O_y$ のアモルファス膜を堆積する。

次いでこのアモルファス膜が堆積したSrTiO<sub>3</sub>基板と、タリウム混合ペレ

ットとタリウム調節用ペレットとをAu、Ag又はPtのいずれかのカプセル中に封入し、 $860^{\circ}\text{C} \sim 890^{\circ}\text{C}$ 、30分～90分の熱処理を施すことにより、アモルファス相からエピタキシー膜の $(\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x)(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ がエピタキシー成長する。この方法をアモルファス相エピタキシー法(APE法)という。

このAPE法により得られた $(\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x)(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の超伝導薄膜を、1気圧以下の低酸素ガス圧雰囲気中、 $500^{\circ}\text{C}$ で30分間アニール処理することによって、 $x=0.4 \sim 0.8$ の組成の第2の実施形態の選択還元型高温超伝導体が得られる。

なお、第2の実施形態における製造方法は、第1の実施形態で述べた組成式(c)の(Cu、M)系高温超伝導体の製造にも適用でき、選択還元することにより正孔ドーピング可能な高温超伝導体を得ることができる。

この第2の実施形態では、 $J_c = 1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  (77K、0T)の高い $J_c$ を得ることができる。

図9は第2の実施形態のX線回折パターンを示す図である。

図9に示すように強い(001)ピークが観察され、c軸配向していることを示している。c軸の格子定数は $15.89 \text{ \AA}$ でありCu酸化物系高温超伝導体の $14.79 \text{ \AA}$ とTl酸化物系高温超伝導体の $15.93 \text{ \AA}$ の間にある。

また、X線極点図の測定から、面内配向していることが確認された( $\Delta\phi = 0.5 \sim 1.5$ 度)。

また、処理温度 $870^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、処理時間30～90分で作製した $(\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、 $T_c = 95 \sim 113 \text{ K}$ 、 $J_c = 1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  (77K、0T)であった。

次に、好適な第3の実施形態を説明する。この第3の実施形態の選択還元型高温超伝導体は $n=4$ の組成の $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ の超伝導薄膜であり、結晶構造は図2(b)に示す。図に示すようにこの構造はCu-1234と呼ぶ。

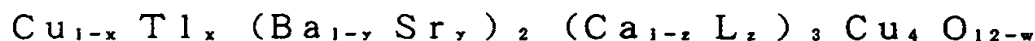
第3の実施形態の製造方法を説明する。

$\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 組成の焼結体をターゲットとしRFマ

グネトロンスパッタ法により  $\text{SrTiO}_3$  基板の上に  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$  のアモルファス膜を堆積する。このアモルファス膜を金、銀、白金のいずれかのカプセル中で実施例 2 で説明したペレットと共に  $880\sim 920^\circ\text{C}$ 、1 時間熱処理する。さらに、Au の電極膜を付着させた後、1 気圧以下の酸素ガス圧雰囲気中、 $450\sim 500^\circ\text{C}$  で 30 分間アニール処理することによって第 3 の実施形態の選択還元型高温超伝導体が得られる。

第 3 の実施形態における製造方法は、次の組成式 (d) で表せる選択還元型高温超伝導体の製造にも適用できる。

組成式 (d) :



但し、 $\text{L}=\text{Mg}$ 、アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ 、 $0\leq w\leq 4$  である。

次に第 3 の実施形態の特性を説明する。

薄膜の X 線回析は格子定数が  $18.9\sim 18.5\text{ \AA}$  で  $\text{Cu}-1234$  の  $17.99\text{ \AA}$  と  $\text{Ti}-1234$  の  $19.11\text{ \AA}$  との間に位置している。

また X 線極点図の半値幅は  $\Delta\phi=0.5\sim 1.5$  で  $ab$  面内で良い配向性を示している。

さらにエネルギー分散型の組成分析装置 (EDX) での組成分析から、 $x=0.4\sim 0.8$  である。電気抵抗から求めた  $T_c$  は  $100\sim 115\text{ K}$  である。 $J_c$  は  $1\sim 2\times 10^6\text{ A/cm}^2$  を得ている。作製プロセスの改良により  $T_c$ 、 $J_c$  の向上が可能である。

なお、本発明の選択還元型高温超伝導体の製造方法では、仕込み組成又はターゲット材の仕込み組成により  $n$  を変えることができるが、反応温度及び処理時間によっても変えることもできる。最適な特性を有する選択還元型高温超伝導体は、 $n$  が  $4\sim 6$ 、単位格子  $(\text{CaCuO}_2)_n$  の厚さが  $10\sim 16\text{ \AA}$  で得られる。

なお本発明は例示的な実施例について説明したものであり、本発明の要旨及び範囲を逸脱することなく、実施例での種々の変更、省略、追加が可能である。従って本発明は実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲及びその均等範囲を包含するものとして理解されなけ

ればならない。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る選択還元型高温超伝導体及びその製造方法は、大規模な超伝導送電、超伝導電力貯蔵、高性能なジョセフソン素子、及び高周波素子等の超伝導エレクトロニクス産業において、極めて有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 高温超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより超伝導層に正孔をドーピングしたことを特徴とする、選択還元型高温超伝導体。
2. 前記高温超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより、前記超伝導層に超伝導キャリアのオーバードープ領域と最適ドーピング領域を形成したことを特徴とする、請求項1記載の選択還元型高温超伝導体。
3. 前記高温超伝導体の構成元素の一部を選択還元することにより、超伝導体全体の超伝導キャリア濃度をオーバードープ又は最適ドーピングに保つことを特徴とする、請求項1又は2記載の選択還元型高温超伝導体。
4. 前記高温超伝導体の単位格子の上下面のCu原子の一部を選択還元可能な原子で置換した電荷供給層を有することを特徴とする、請求項1，2又は3に記載の選択還元型高温超伝導体。
5. 前記超伝導層の上下面が5配位のCuO<sub>2</sub>面であり、この上下面以外の面が4配位のCuO<sub>2</sub>面であることを特徴とする、請求項1，2又は3に記載の選択還元型高温超伝導体。
6. 前記高温超伝導体が、組成式Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>1-z</sub>L<sub>z</sub>)<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-w</sub>（式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ）で記述できる(Cu, M)系高温超伝導体材料からなることを特徴とする、請求項1，2又は3に記載の選択還元型高温超伝導体。



7. 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる  $(\text{Cu}, \text{Tl})$  系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2 又は 3 に記載の選択還元型高温超伝導体。

8. 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる  $(\text{Cu}, \text{Tl})$  系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2 又は 3 に記載の選択還元型高温超伝導体。

9. 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2 又は 3 に記載の選択還元型高温超伝導体。

10. 超伝導キャリアの濃度が、選択還元によって又は酸素濃度の増減によって調節されることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

11. 前記高温超伝導体が、 $n=3, 4, 5, 6, 7$  のいずれかである選択オーバードープ型又は選択最適ドープ型高温超伝導体であることを特徴とする、請求項 6 に記載の選択還元型高温超伝導体。

12. 選択還元によって、前記電荷供給層の前記置換イオンが、この外殻軌道に電子を受容することにより前記超伝導層の前記 5 配位の  $\text{CuO}_2$  面にホールを供給することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の選択還元型高温超

伝導体。

13. 超伝導異方性が10以下、c軸方向のコヒーレンス長が3 Å以上であることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

14. 前記選択還元により、超伝導波動関数をd波からs波的性質を持つd + i s波に変換することを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

15. 選択還元型高温超伝導体を製造する方法において、製造した高温超伝導体を還元雰囲気中で熱処理する工程を含んでいることを特徴とする、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

16. 高温超伝導体の前駆体がアモルファス膜であって、このアモルファス膜をアモルファス相エピタキシー法によりエピタキシー成長させる工程と、このエピタキシー成長した膜を低酸素雰囲気中で熱処理する工程とを備えている、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

17. 高温超伝導体を製造する方法において、添加構成元素の自己形成効果により高温超伝導体をエピタキシャル成長させる工程を備えた、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

18. 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  (式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる(Cu, M)系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項15～18のい

れかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

19. 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0, 0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項15～17のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

20. 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0, 0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項15～17のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

21. 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0, 0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項15～17のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

[2000年8月14日(14.08.00)国際事務局受理:出願当初の  
請求の範囲1-21は新しい請求の範囲1-20に置き換えられた。(4頁)]

1. (補正後) 高温超伝導体の単位格子が、この単位格子の上下面のCu原子の一部を選択還元可能な原子で置換した電荷供給層と、この電荷供給層以外の層である超伝導層とから成り、上記電荷供給層の上記選択還元可能な原子を選択還元したことを特徴とする、選択還元型高温超伝導体。
2. (補正後) 前記高温超伝導体の前記選択還元により、高温超伝導体の前記超伝導層に超伝導キャリアのオーバードープ領域と最適ドープ領域を形成したことを特徴とする、請求項1に記載の選択還元型高温超伝導体。
3. (補正後) 前記高温超伝導体の前記選択還元により、前記超伝導層全体の超伝導キャリア濃度をオーバードープ又は最適ドープに保つことを特徴とする、請求項1又は2に記載の選択還元型高温超伝導体。
4. (補正後) 前記高温超伝導体の前記超伝導層の上下面が5配位のCuO<sub>2</sub>面であり、この上下面以外の面が4配位のCuO<sub>2</sub>面であることを特徴とする、請求項1、2又は3に記載の選択還元型高温超伝導体。
5. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式Cu<sub>1-x</sub>M<sub>y</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>z</sub>Ca<sub>1-z</sub>L<sub>w</sub>O<sub>2+n-4-2w</sub>(式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、0 ≤ x ≤ 1.0, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, 0 ≤ w ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 16)で記述できる(Cu, M)系高温超伝導体材料からなることを特徴とする、請求項1、2、3又は4に記載の選択還元型高温超伝導体。
6. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式Cu<sub>1-x</sub>Tl<sub>y</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>z</sub>Ca<sub>1-z</sub>L<sub>w</sub>O<sub>2+n-4-2w</sub>(式中、M=多価の金属元素イオンでTl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Osの一元素または複数元素、L=Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、0 ≤ x ≤ 1.0, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, 0 ≤ w ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 16)で記述できる(Cu, M)系高温超伝導体材料からなることを特徴とする、請求項1、2、3又は4に記載の選択還元型高温超伝導体。

$z \text{ Ca}_{1-x} \text{ L}_z \text{ )}_{n-1} \text{ Cu}_n \text{ O}_{2n+4-w}$  (式中、 $\text{L} = \text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

7. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x} \text{ Tl}_x \text{ (Ba}_{1-y} \text{ Sr}_y \text{ )}_z \text{ (Ca}_{1-z} \text{ L}_z \text{ )}_2 \text{ Cu}_3 \text{ O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L} = \text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

8. (補正後) 前記高温超伝導体が、組成式  $\text{Cu}_{1-x} \text{ Tl}_x \text{ (Ba}_{1-y} \text{ Sr}_y \text{ )}_z \text{ (Ca}_{1-z} \text{ L}_z \text{ )}_2 \text{ Cu}_4 \text{ O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L} = \text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる高温超伝導材料からなることを特徴とする、請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の選択還元型高温超伝導体。

9. (補正後) 超伝導キャリアの濃度が、選択還元によって又は酸素濃度の増減によって調節されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

10. (補正後) 前記高温超伝導体が、 $n = 3, 4, 5, 6, 7$  のいずれかである選択オーバードープ型又は選択最適ドープ型高温超伝導体であることを特徴とする、請求項 5 に記載の選択還元型高温超伝導体。

11. (補正後) 前記選択還元によって、前記電荷供給層の前記置換原子が、この原子の外殻軌道に電子を受容することにより前記超伝導層の前記 5 配位の CuO<sub>2</sub> 面にホールを供給することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

12. (補正後) 超伝導異方性が10以下、c軸方向のコヒーレンス長が3 Å以上であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

13. (補正後) 前記選択還元により、超伝導波動関数をd波からs波的性質を持つd + i s波に変換することを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体。

14. (補正後) 選択還元型高温超伝導体を製造する方法において、製造した高温超伝導体を還元雰囲気中で熱処理する工程を含んでいることを特徴とする、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

15. (補正後) 高温超伝導体の前駆体がアモルファス膜であって、このアモルファス膜をアモルファス相エピタキシー法によりエピタキシー成長させる工程と、このエピタキシー成長した膜を低酸素雰囲気中で熱処理する工程とを備えている、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

16. (補正後) 高温超伝導体を製造する方法において、添加構成元素の自己形成効果により高温超伝導体をエピタキシャル成長させる工程を備えた、選択還元型高温超伝導体の製造方法。

17. (補正後) 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $Cu_{1-x} M_x (Ba_{1-y} Sr_y)_z Ca_{1-z} L_w O_{2+n-1-x-y-z-w}$  (式中、M = 多価の金属元素イオンで Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re, Os の一元素または複数元素、L = Mg, アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, M) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項14～16のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

18. (補正後) 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_z(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 16$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項14～16のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

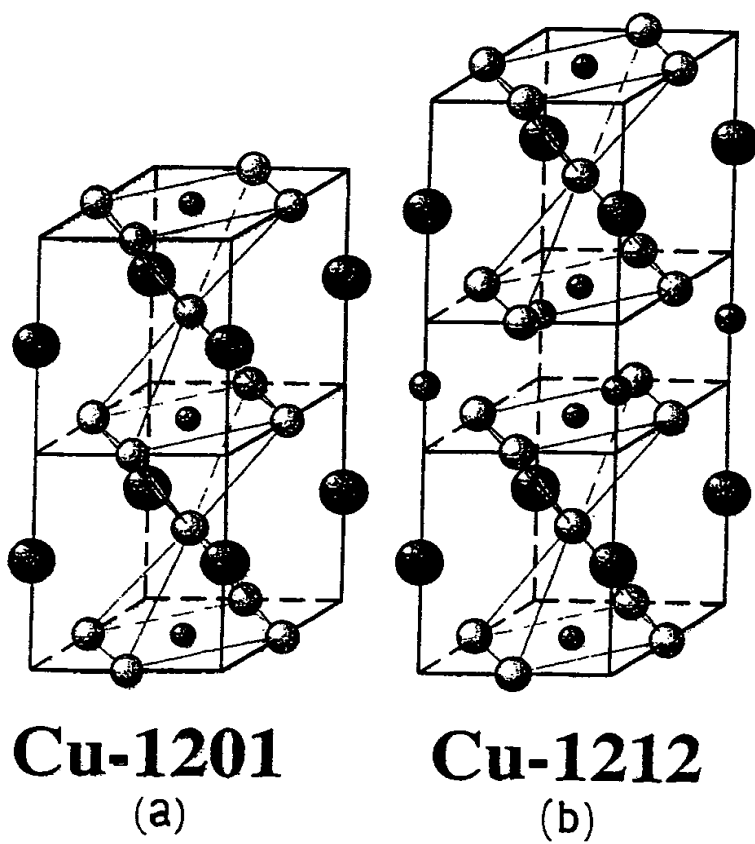
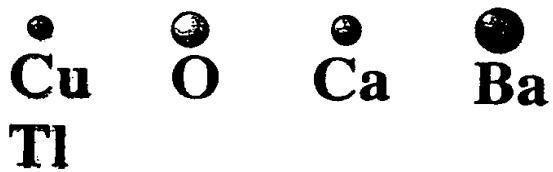
19. (補正後) 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_z(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_4\text{O}_{10-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる (Cu, Tl) 系選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項14～16のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

20. (補正後) 前記選択還元型高温超伝導体の製造方法が、組成式  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_z(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_2\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  (式中、 $\text{L}=\text{Mg}$ , アルカリ金属元素の一元素または複数元素、 $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 4$ ) で記述できる選択還元型高温超伝導体の製造に適用できることを特徴とする、請求項14～16のいずれかに記載の選択還元型高温超伝導体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

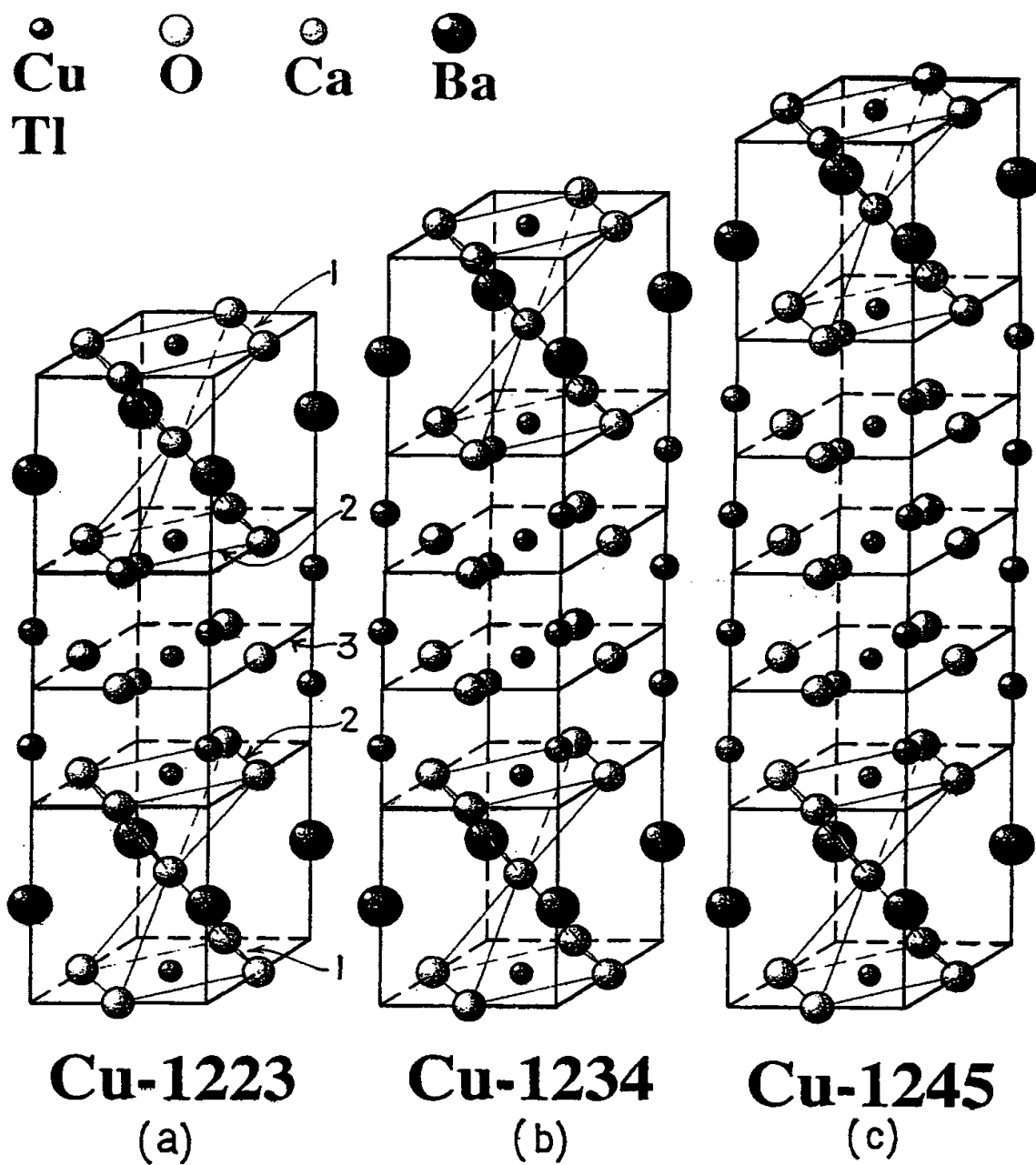


第 1 図



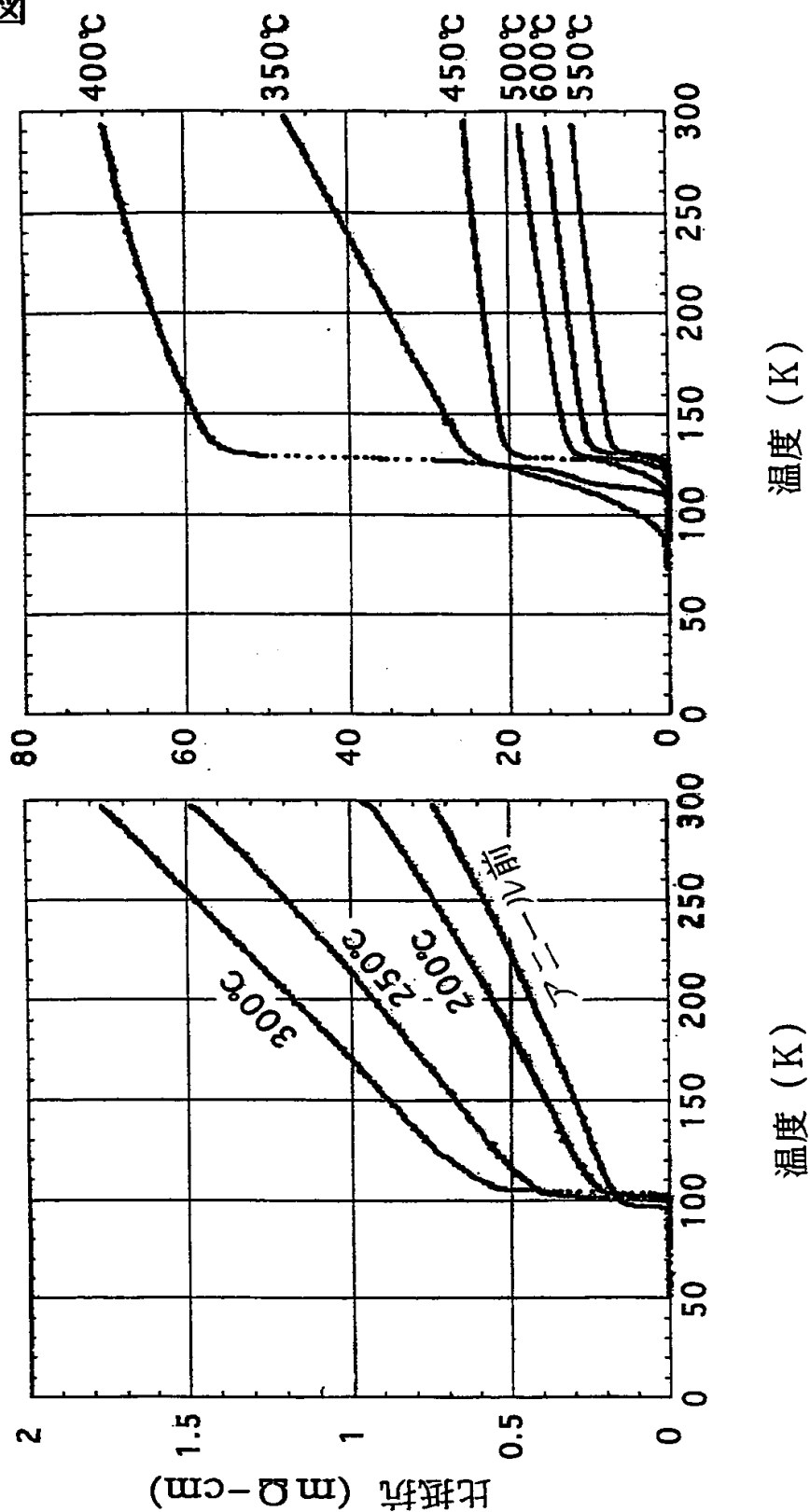
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第 2 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

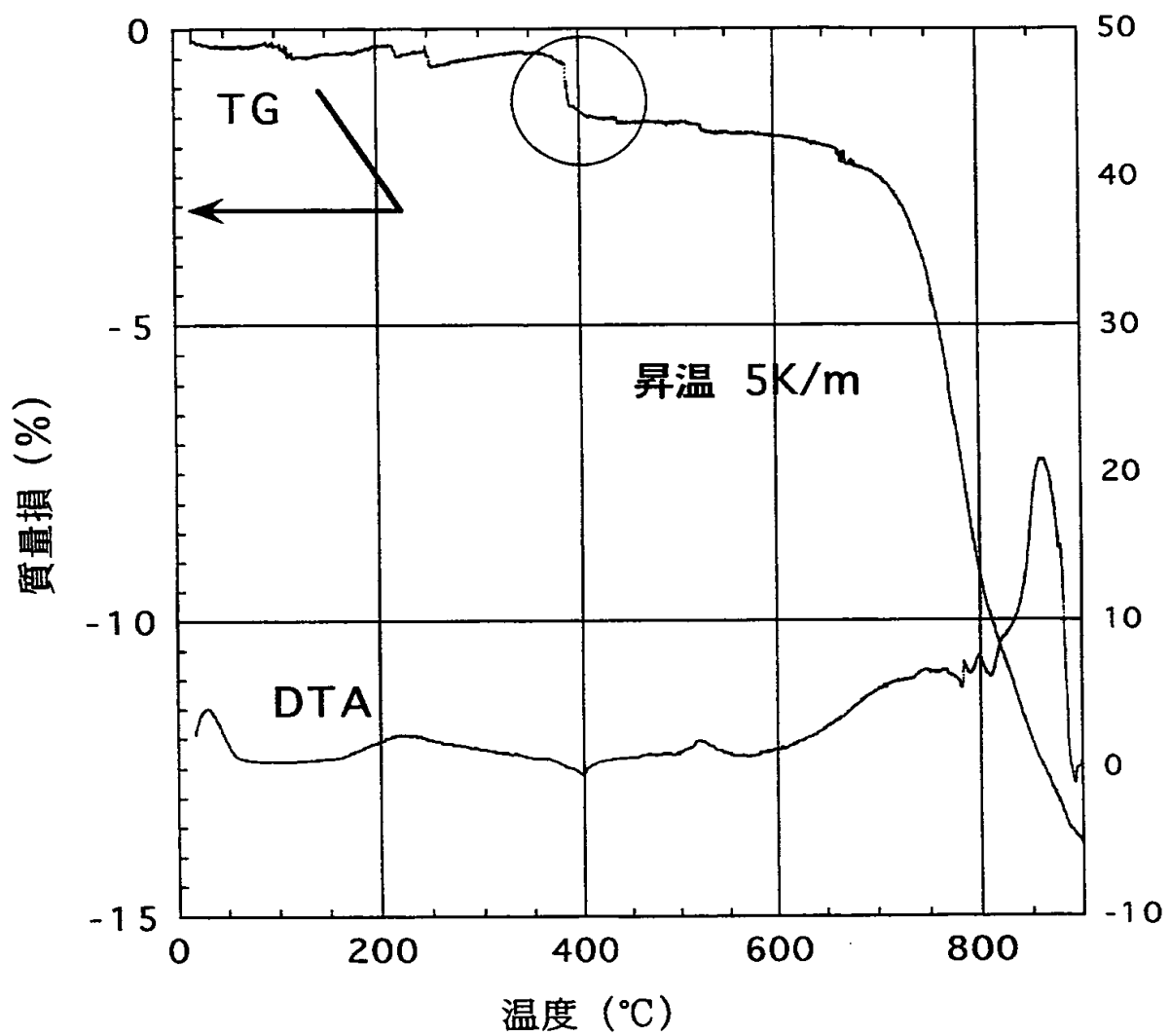
第 3 図



窒素中アニールによる比抵抗の変化

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第 4 図

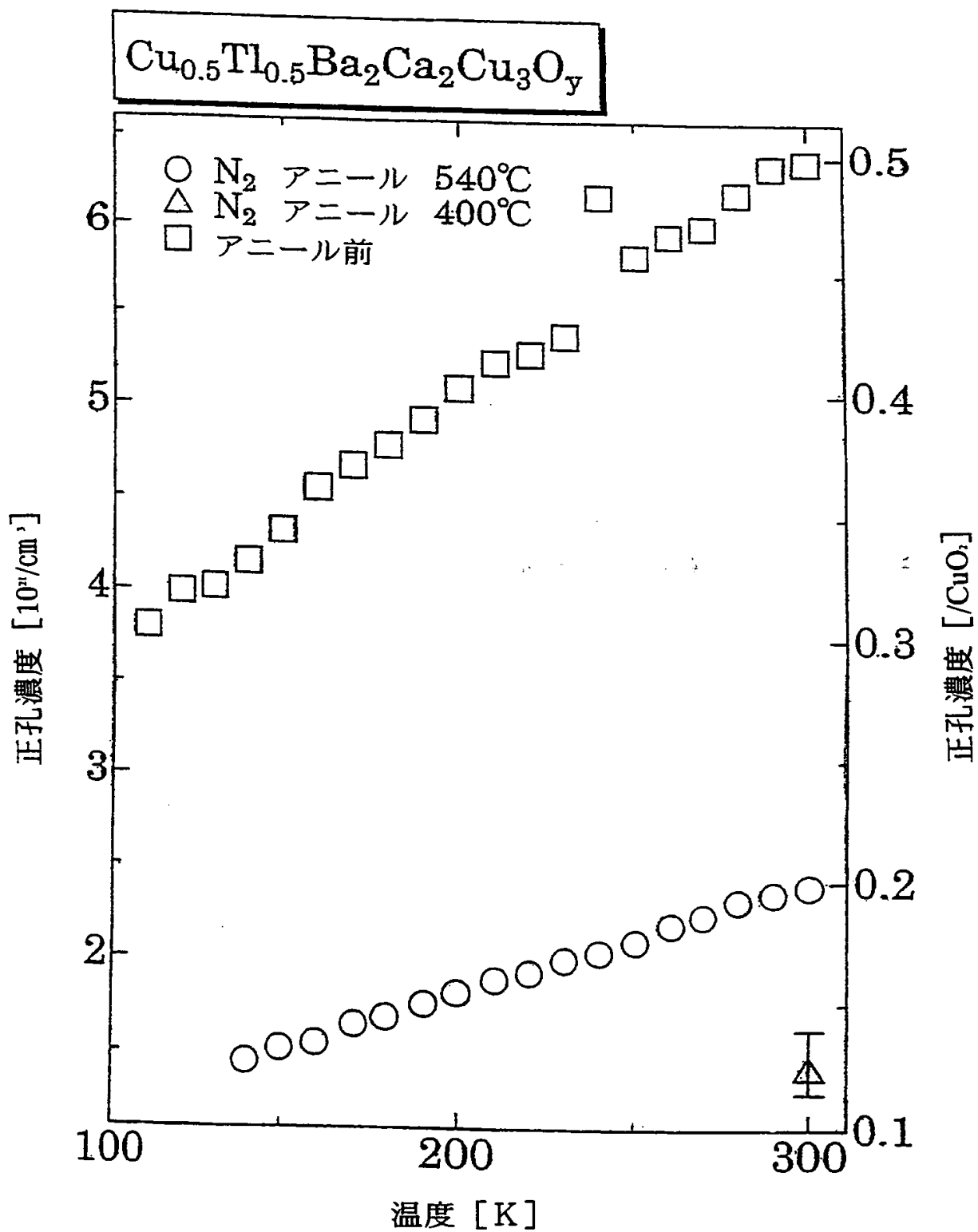


(Cu,Tl)-1223の 示唆熱分析

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



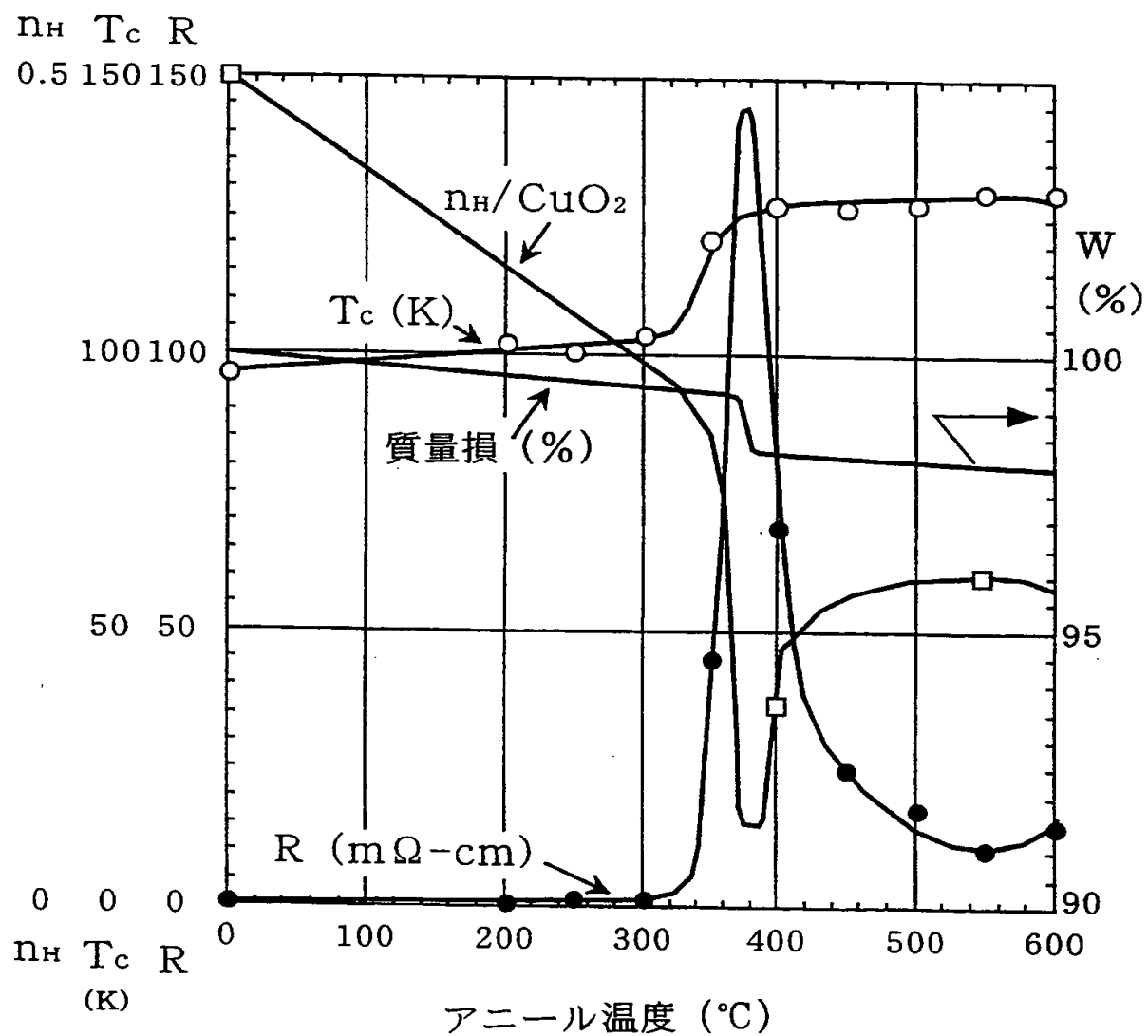
## 第 5 図



ホール係数から見積もったCuあたりの正孔濃度

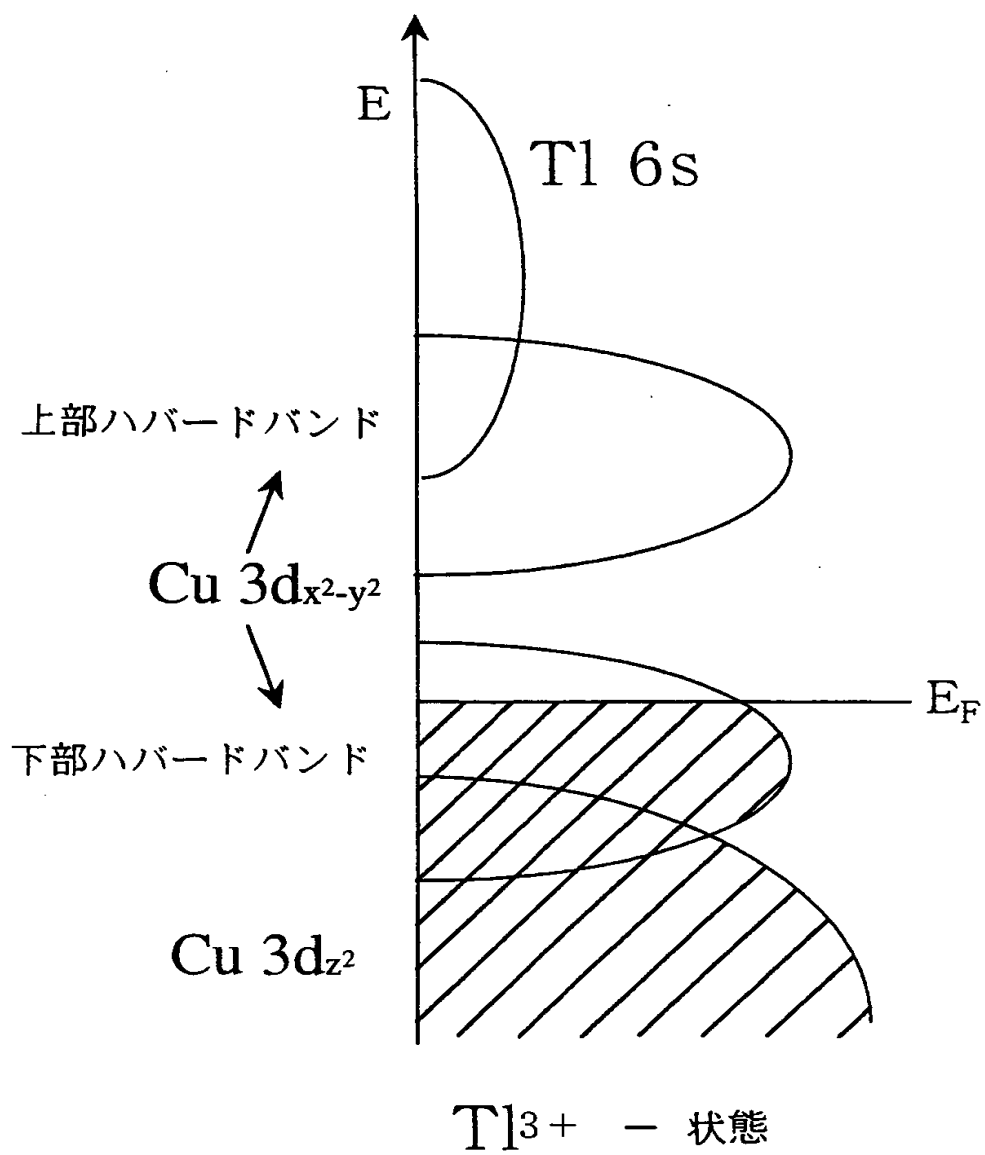
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第 6 図



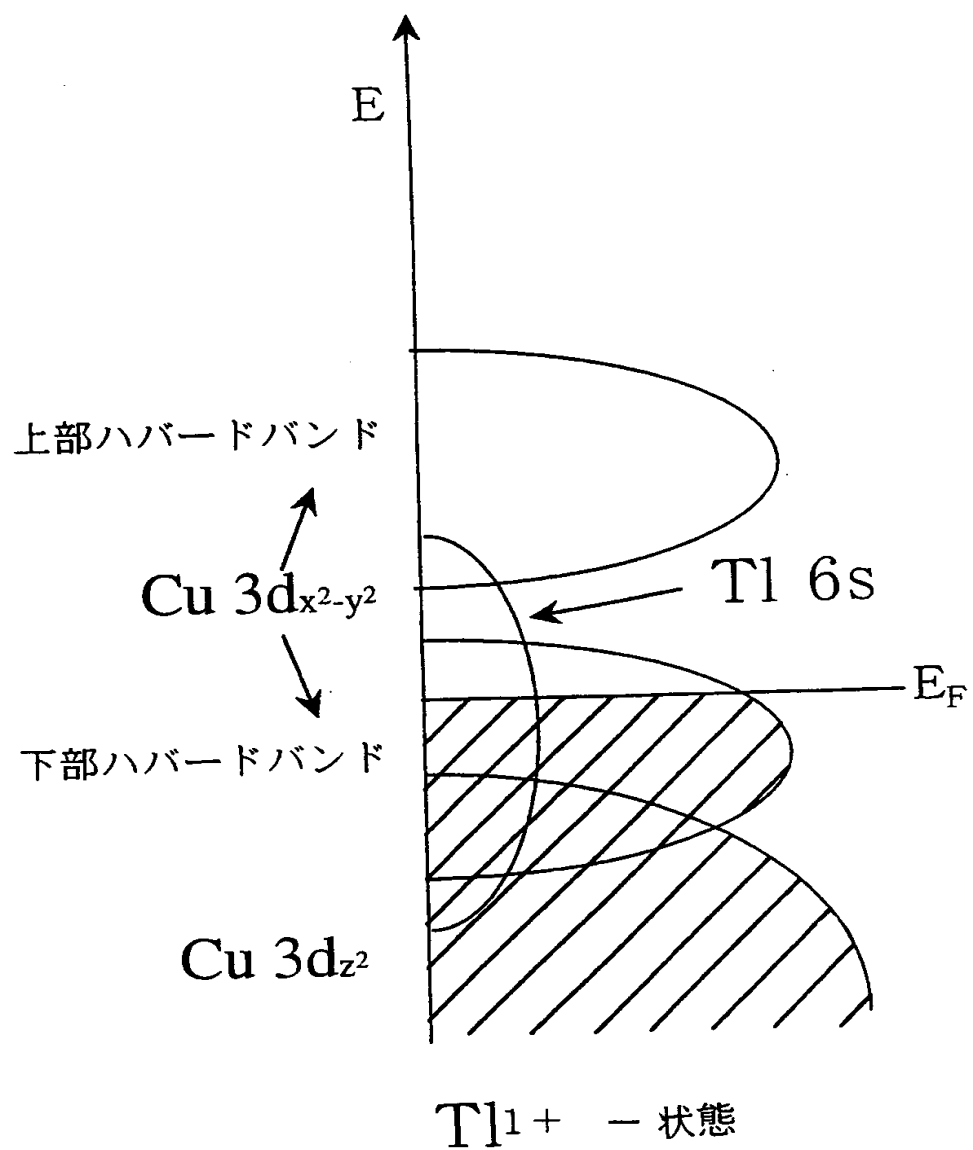
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第 7 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

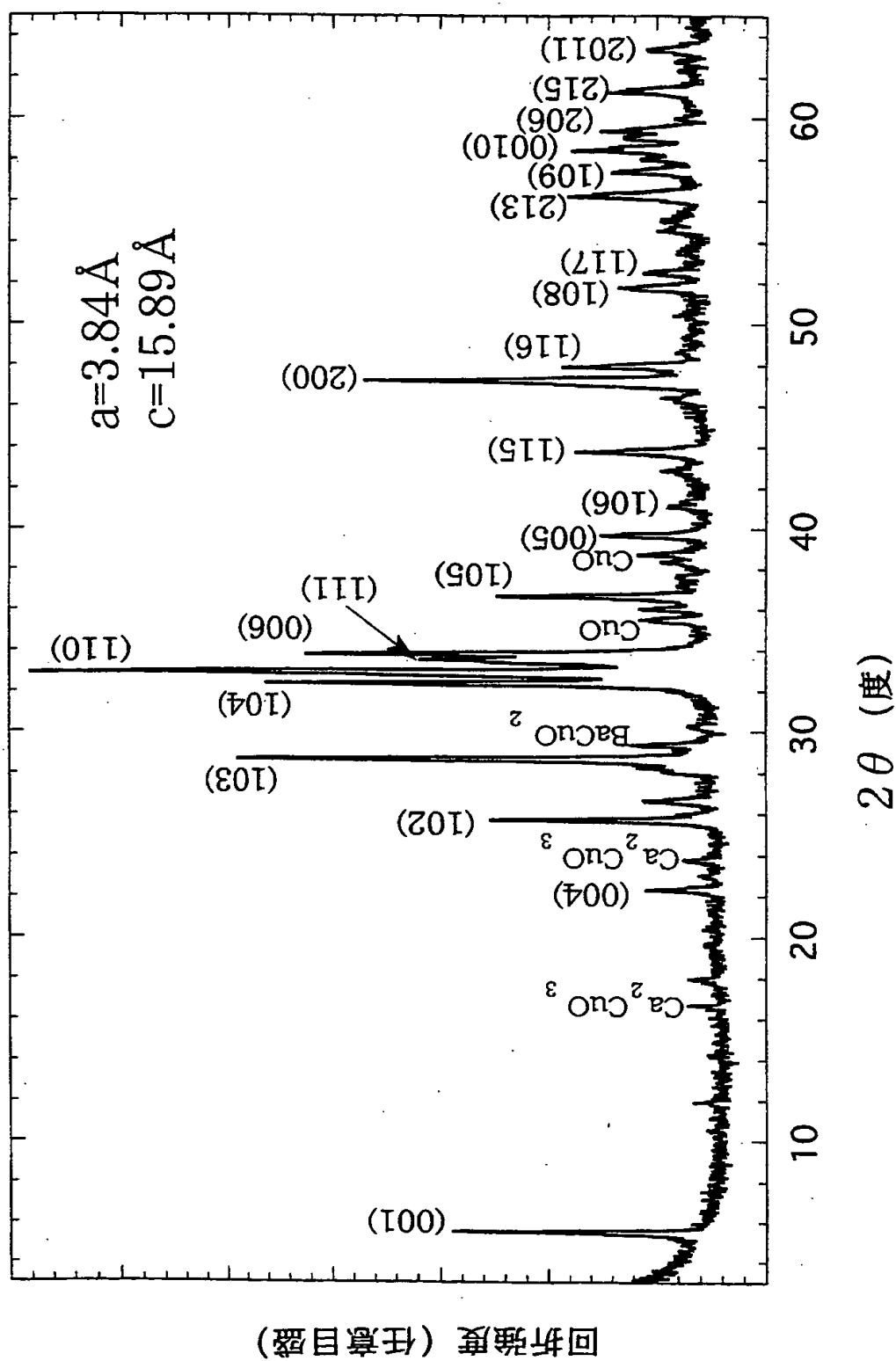
## 第 8 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



第 9 図



(Cu,Tl)-1223 X線回折強度

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01G3/00, 1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01G3/00, 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号       |
|-----------------|--|------------------------|
| X<br>A          | 伊原英雄 外, 「低異方性Cu-1234系高温超伝導材料」,<br>電子技術総合研究所彙報, Vol. 62, No. 12,<br>20.3月.1999(20.03.99), p. 695右欄第7-9行                       | 1-8, 10-14<br>9, 15-21 |
| A               | B. Morosin et al., "Tl-O charge reservoir changes on<br>annealing Tl-1223 crystals", Physica C, Vol. 183, 1991,<br>pp. 90-98 | 1-21                   |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅



4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01669

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G3/00, 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G3/00, 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
|-----------|--|------------------------|
| X<br>A    | Hideo Ihara, et al., "Tei Ihousei Cu-1234 kei Kouon Chou Dendou Zairyou", Denshi Gijutsu Sougou Kenkyuusho Ihou, Vol. 62, No. 12, 20 March, 1999 (20.03.99), p. 695, right column, lines 7-9 | 1-8, 10-14<br>9, 15-21 |
| A         | B. Morosin et al., "Ti-O charge reservoir changes on annealing Ti-1223 crystals", Physica C, Vol. 183, 1991, pp. 90-98   | 1-21                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 June, 2000 (07.06.00)

Date of mailing of the international search report  
20 June, 2000 (20.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A selective reduction method of the present invention is a method whereby polyvalent, reducible ions (e.g., Tl ion) substituted for a portion of Cu ions in the charge supply layers of a high temperature superconductor are reduced (their ionic valence is reduced) by decreasing the oxygen content in the high temperature superconductor (e.g., by heat treatment in a reducing atmosphere). It is by this reduction of reducible substituted ions that the electronic and band structures of a Cu-oxide high temperature superconductor vary and a mechanism is revealed that permits doping with positive holes. It should also be noted at this point that term "selective reduction type high temperature superconductor", as used herein, of the present invention is intended to refer to a high temperature superconductor that comprises a pair of charge supply layers constituted by an upper and a lower surface of a unit superconductor lattice having each of a portion of Cu atoms in these surfaces substituted with polyvalent, reducible ions and having these substitutional ions exclusively and selectively reduced, and a superconducting layer as a layer other than those upper and lower surfaces.

Fig. 7 is a diagram that shows an electronic state of the  $\text{CuO}_2$  surface 2 of an afore-mentioned Cu-oxide high temperature superconductor in case its oxygen content is high, and Fig. 8 is a diagram that shows an electronic state of the  $\text{CuO}_2$  surface 2 of an afore-mentioned Cu-oxide, high temperature superconductor in case its oxygen content is decreased.

Referring to Figs. 7 and 8, if the oxygen content is high it is seen that Tl ions present in a charge supply layer is in a plus (+) trivalent state and the Tl6s level is above the Fermi level. If as a result of oxygen reduction the oxygen content is lowered, Tl ions take a plus monovalent state and the Tl6s level lies below the Fermi level.

As a consequence, electrons are pulled out of the  $\text{CuO}_2$  surface

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of coordination number 5 as a superconducting layer and holes are supplied into the  $\text{CuO}_2$  surface of coordinate number 5, the superconducting layer. In this way, reducing reducible polyvalent ions such as Tl ions by decreasing the oxygen content, namely  
5 supplying positive holes by selective reduction permits increasing the carrier concentration. In the context hereof, supplying positive holes by selective reduction is referred to as selective doping.

Using selective doping enables producing a high performance, high temperature superconductor. For example, heat-treating in a  
10 reducing atmosphere such a high temperature superconductor formed in an overly doping composition to decrease oxygen by a certain amount decreases the carrier concentration because of the superconducting layers losing oxygen, but permits the  $\text{CuO}_2$  surface  
2 of coordination number 5 as one superconducting layer to stay in an  
15 overly doped state by being injected with holes by selective doping.

On the other hand, the 4-coordination  $\text{CuO}_2$  surface 3 providing for the other superconducting layer is not doped with holes and therefore has a reduced carrier concentration, staying in an optimally doped state. Thus, a makeup is provided in which while the  
20 superconducting layers as a whole are overly doped, there also exists an optically doped  $\text{CuO}_2$  surface. The method mentioned above is referred to herein as selective over-doping method. Likewise, it is also possible to make both the 5-coordination and 4-coordination  
25  $\text{CuO}_2$  surface superconducting layers doped optimally in their carrier concentration. This alternative method is referred to herein as selective optimum doping method.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



12. A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 1 to 11, characterized in that it has a superconducting anisotropy of not greater than 10, and a coherence distance of not less than 3 angstroms.

5

13. A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 1 to 12, characterized in that said selective reduction transforms its natural superconducting wave function that is of a d-wave to a wave function of a  $(d + is)$  wave  
10 that has also a property of an s-wave.

14. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor, characterized in that it comprises the steps of:

15 adding an element exhibiting a self-assembling effect and selective reducibility to a raw material of a high temperature superconductor;

using the self-assembling effect of said element to cause a crystal of the high temperature superconductor to grow with a  
20 structure in which said element is substituted for a portion of Cu atoms in a charge supply layer of a basic cell of the high temperature superconductor; and

using the selective reducibility of said element to selectively reduce said element in the charge supply layer of the basic cell of said  
25 high temperature superconductor crystal.

15. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 14, characterized in that:

30 the step of causing the high temperature superconductor crystal to grow includes the steps of admixing together a precursor of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the high temperature superconductor, a chemical compound of said element and a oxidizing and a reducing agent to form a mixture thereof, and heat treating said mixture in a high pressure condition; and

the step of selective reduction comprises heat treating said  
5 high temperature superconductor crystal in a reducing atmosphere.

16. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 15, characterized in that:

10 said mixture comprises a mixture formed by admixing said precursor represented by composition formula:  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , said element chemical composition constituted by  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , said oxidizing agent constituted by  $\text{AgO}$  or  $\text{CaO}_2$  and said reducing agent constituted by  $\text{Cu}_2\text{O}$  with a prepared composition:  $\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ;

15 the step of causing said high temperature superconductor to crystallographically grow includes a heat treatment under a high pressure of 5Gpa at a temperature of  $850^\circ\text{C}$  for a period of 2 hours; and

the step of selective reduction includes a heat treatment at a  
20 temperature of 400 to  $700^\circ\text{C}$ , preferably at  $540^\circ\text{C}$ , for a period of 12 hours in a reducing atmosphere in  $\text{N}_2$ ;

thereby forming a selective reduction type high temperature superconductor having a CU-1223 structure and represented by composition formula:  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  where  $0 \leq x \leq 1.0$  and  $0$   
25  $\leq y \leq 1$ .

17. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 15, characterized in that:

30 the precursor of said high temperature superconductor is a precursor represented by composition formula:

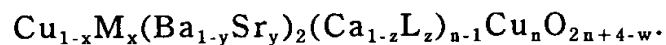
$\text{Cu}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-w}$  where L represents one or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ;  $0 \leq w \leq 4$ ; and  $1 \leq n \leq 16$ ; and

5 the chemical compound of said element exhibiting said self-assembling effect and said selective reducibility is a compound containing one or more polyvalent metallic elements selected from the class which consists of Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re and Os;

thereby forming a selective reduction type high temperature  
10 superconductor having a Cu-1223 structure and represented by composition formula:



18. (As amended) A method of making a selective reduction  
15 type high temperature superconductor, characterized in that it comprises the steps of:

heat treating in an atmosphere of an element exhibiting a self-assembling effect and a selective reducibility an amorphous film of a high temperature superconductor composition containing said element  
20 deposited on a single crystalline substrate;

using the self-assembling effect of said element and an epitaxy effect of said single crystalline substrate to cause a high temperature superconductor to crystallographically grow with a structure having said element substituted for a portion of Cu atoms in a charge supply  
25 layer of a basic cell of the high temperature superconductor; and

using the selective reducibility of said element to selectively reduce said element in the charge supply layer of the basic cell of said high temperature superconductor.

30 19. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 18, characterized in that:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the step of causing said high temperature superconductor to crystallographically grow includes the steps of preparing a mixture pellet containing said element and a pellet for adjusting the concentration of said element, depositing said amorphous film on said  
5 single crystalline substrate by sputtering a target of a high temperature superconductor composition containing said element, and heat treating said mixture pellet, said concentration adjustment pellet and said amorphous film commonly in a closed container; and

the step of selective reduction includes heat treating said high  
10 temperature superconductor crystal in a reducing atmosphere.

20. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 19, characterized in that:

said mixture pellet is a mixture of a high temperature  
15 superconductor precursor whose constituent elements are Cu, Ba, Ca and O with  $Tl_2O_3$  as a chemical compound of said self-assembling effect and selective reducibility exhibiting element in a composition range expressed by composition formula:  $Cu_{1-x}Tl_xBa_2Ca_3Cu_4O_y$  where  $x = 0.25$  to  $0.5$  and formed by pressing;

20 said concentration adjustment pellet is a thallium concentration adjustment pellet formed by heat treating a said mixture pellet for a period of 1 hour;

said amorphous film is obtained by sputtering a sintered target of a composition expressed by composition formula:  $TlBaSrCa_2Cu_3O_y$   
25 to deposit the composition on a  $SrTiO_3$  substrate;

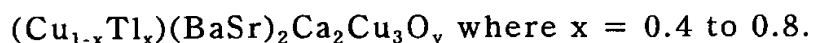
the heat treatment in said closed container is performed at a temperature of  $860$  to  $900^\circ C$  for a period of 30 to 90 minutes;

the step of selective reduction include a heat treatment effected at a temperature of  $500^\circ C$  for a period of 30 minutes in a  
30 reducing atmosphere of low pressure oxygen gas at a pressure not in excess of 1 atm; and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



thereby forming a selective reduction type high temperature superconductor having a Cu-1223 structure and expressed by composition formula:



5

21. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 19, characterized in that:

said mixture pellet is a mixture of a high temperature superconductor precursor whose constituent elements are Cu, Ba, Ca and O with a chemical compound containing one or more of self-assembling effect and selective reducibility exhibiting elements as aforesaid M selected from the class which consists of Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re and Os in a composition range expressed by composition formula:  $Cu_{1-x}M_xBa_2Ca_3Cu_4O_y$  where  $x = 0.25$  to  $0.5$  and formed by pressing;

15

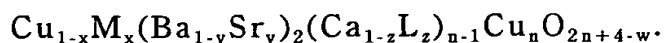
said concentration adjustment pellet comprises an M concentration adjustment pellet formed by heat treating a said mixture pellet for a period of 1 hour;

20

said target is a sintered target of a composition expressed by composition formula:  $TlBaSrCa_2Cu_3O_y$ ; and

thereby forming a (Cu, M) family, selective reduction type high temperature superconductor having a Cu-1223 structure and expressed by composition formula:

25



22. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 19, characterized in that:

30

said mixture pellet is a mixture of a high temperature superconductor precursor whose constituent elements are Cu, Ba, Ca and O with  $Tl_2O_3$  as a chemical compound of said self-assembling

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

effect and selective reducibility exhibiting element in a composition range expressed by composition formula:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  where  $x = 0.25$  to  $0.5$  and formed by pressing;

5 said concentration adjustment pellet is a thallium concentration adjustment pellet formed by heat treating a said mixture pellet for a period of 1 hour;

said amorphous film is obtained by sputtering a sintered target of a composition expressed by composition formula:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  to deposit the composition on a  $\text{SrTiO}_3$  substrate;

10 the heat treatment in said closed container is performed at a temperature of  $880$  to  $920^\circ\text{C}$  for a period of 60 minutes;

the step of selective reduction include a heat treatment effected at a temperature of  $450$  to  $500^\circ\text{C}$  for a period of 30 minutes in a reducing atmosphere of low pressure oxygen gas at a pressure not in  
15 excess of 1 atm; and

thereby forming a selective reduction type high temperature superconductor having a Cu-1234 structure and expressed by composition formula:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ .

20 23. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 19, characterized in that:

said mixture pellet is a mixture of a high temperature superconductor precursor whose constituent elements are Cu, Ba, Ca  
25 and O with  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  as a chemical compound of said self-assembling effect and selective reducibility exhibiting element in a composition range expressed by composition formula:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  where  $x = 0.25$  to  $0.5$  and formed by pressing;

said concentration adjustment pellet is a thallium concentration  
30 adjustment pellet formed by heat treating a said mixture pellet for a period of 1 hour;

said amorphous film is obtained by sputtering a sintered target

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of a composition expressed by composition formula:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2(\text{Ca}_{1-z}\text{L}_z)_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-w}$  to deposit the composition on a  $\text{SrTiO}_3$  substrate; and

5 thereby forming a selective reduction type high temperature superconductor having a Cu-1234 structure and expressed by composition formula:

$\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  where  $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ , and  $0 \leq w \leq 4$ .

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

What is claimed is:

1. (As amended) A selective reduction type high temperature  
superconductor, characterized in that the high temperature  
5 superconductor has a unit cell that comprises a pair of charge supply  
layers formed by an upper and a lower surface thereof having each of a  
portion of Cu atoms substituted with a selectively reducible atom, and  
superconducting layers as layers other than said charge supply layers,  
wherein said charge supply layers have said selectively reduced atoms  
10 selectively reduced.

2. (As amended) A selective reduction type high tem-perature  
superconductor as set forth in claim 1, characterized in that selective  
reduction as aforesaid of said high tem-perature superconductor forms in  
15 said superconducting layers of the high temperature superconductor a  
first and a second region which are doped overly and doped optimally,  
re-spec-tively, with superconducting carriers.

3. (As amended) A selective reduction type high temperature  
20 superconductor as set forth in claim 1 or claim 2, characterized in that  
selective reduction as aforesaid of said high tem-perature  
superconductor maintains a superconducting carrier concentration in  
said superconducting layers in toto as doped overly or as doped optimally  
with the superconducting carriers.

25 4. (As amended) A selective reduction type high temperature  
superconductor as set forth in claim 1, claim 2 or claim 3, characterized  
in that said superconducting layers of said high temperature  
superconductor have an upper and a lower surface constituted by a CuO2  
30 surface of 5-coordination and a surface other than the upper and lower  
constituted by a CuO2 surface of 4-coordination.

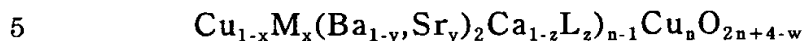
11/1/50

11/1/50

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

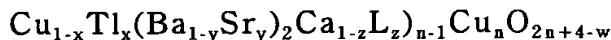


5. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 1, claim 2, claim 3 or claim 4, characterized in that it is made of a (Cu, M) family high temperature superconducting material that can be described by composition formula:



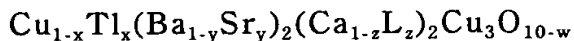
where M represents ions of one or more polyvalent metallic elements selected from the class which consists of Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re and Os; L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline  
10 metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ;  $0 \leq w \leq 4$ ; and  $1 \leq n \leq$   
16.

6. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 1, claim 2, claim 3 or claim 4,  
15 characterized in that it is made of a (Cu, Tl) family high temperature superconducting material that can be described by composition formula:



where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq$   
20  $z \leq 1$ ;  $0 \leq w \leq 4$ ; and  $1 \leq n \leq 16$ .

7. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 1, claim 2, claim 3 or claim 4, characterized in that it is made of a (Cu, Tl) family high temperature  
25 superconducting material that can be described by composition formula:

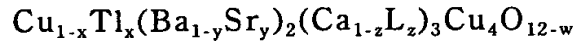


where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq$   
30  $z \leq 1$ ; and  $0 \leq w \leq 4$ .

8. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in claim 1, claim 2, claim 3 or claim 4,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

characterized in that it is made of a high temperature superconducting material that can be described by composition formula:



5 where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ; and  $0 \leq w \leq 4$ .

9. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 1 to 8, characterized in  
10 that the concentration of superconducting carriers is adjusted by selective reduction or by varying (increasing or decreasing) oxygen concentration.

10. (As amended) A selective reduction type high temperature  
15 superconductor as set forth in claim 5, characterized in that it is a selectively over-doped type or a selectively optimum-doped type, high temperature superconductor in which n is any one of 3, 4, 5, 6 and 7.

11. (As amended) A selective reduction type high temperature  
20 superconductor as set forth in any one of claims 1 to 10, characterized in that selective reduction causes said substitutional atoms in a said charge supply layer to receive electrons in their outer shell orbits, thereby providing holes in the CuO<sub>2</sub> surface of 5-coordination of a said superconducting layer.

25

12. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 1 to 11, characterized in that it has a superconducting anisotropy of not greater than 10, and a coherence distance of not less than 3 angstroms.

30

13. (As amended) A selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 1 to 12, characterized in

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

that said selective reduction transforms its natural superconducting wave function that is of a d-wave to a wave function of a (d + is) wave that has also a property of an s-wave.

5           14. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor, characterized in that it comprises the steps of:

                  preparing a high temperature superconductor, and  
                  heat-treating the prepared high temperature superconductor in a  
10   reducing atmosphere.

                  15. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor, comprising the steps of:  
                  using an amorphous film as a precursor of high temperature  
15   superconductor;

                  causing the amorphous film to grow epitaxially by amorphous phase epitaxy; and

                  heat-treating in a low oxygen, reducing atmosphere the amorphous film that has grown epitaxially.

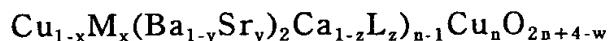
20           16. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor, comprising the steps of:

                  causing added constituent elements to develop their self-forming effect; and

25           causing the high temperature superconductor to grow epitaxially by the self-forming effect.

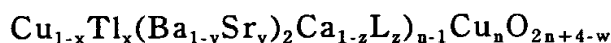
                  17. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 14 to  
30   16, characterized in that it is applicable to making a (Cu, M) family selective reduction type high temperature superconductor expressed by composition formula:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



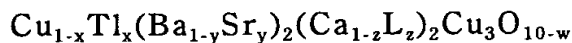
where M represents ions of one or more polyvalent metallic elements selected from the class which consists of Tl, Bi, Pb, In, Ga, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W, Re and Os; L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ;  $0 \leq w \leq 4$ ; and  $1 \leq n \leq 16$ .

18. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 14 to 16, characterized in that it is applicable to making a (Cu, Tl) family selective reduction type high temperature superconductor expressed by composition formula:



where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ;  $0 \leq w \leq 4$ ; and  $1 \leq n \leq 16$ .

19. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 14 to 16, characterized in that it is applicable to making a (Cu, Tl) family selective reduction type high temperature superconductor expressed by composition formula:



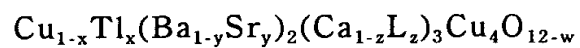
where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ; and  $0 \leq w \leq 4$ .

20. (As amended) A method of making a selective reduction type high temperature superconductor as set forth in any one of claims 14 to 16, characterized in that it is applicable to making a selective reduction type high temperature superconductor expressed by composition

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



formula:



where L represents one or more elements selected from the class which consists of Mg and alkaline metallic elements;  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq$

5  $z \leq 1$ ; and  $0 \leq w \leq 4$ .

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**